

特別講演

S会場

9月27日(月)

1S01

9月28日(火)

2S01

奨励賞受賞講演

S会場

9月27日(月)

2S02

2S03

学会賞受賞講演

S会場

9月29日(水)

3S01

小惑星（数 10 万個）の多くは火星と木星の軌道の間にあるが、地球付近に軌道をもつ地球近傍小惑星も存在する。太陽系形成論によると、微惑星が衝突合体を繰り返しながら惑星へと成長していったと考えられるが、小惑星はその途中段階で成長が停止したもので、海王星以遠の小天体（彗星も含めて）とともに、太陽系形成初期の情報を残していると考えられる。地上望遠鏡からの可視~近赤外域の反射スペクトル観測により、S 型、C 型などの 10 種類以上のタイプに分類されている。一方、隕石（約 3 万個）のほとんどは小惑星起源と考えられる。集積後ほとんど変化を受けなかった天体に由来する始原的なコンドライトと、熔融により珪酸塩と金属鉄が分離するような出来事がおこった天体に由来する分化した隕石（エコンドライト、石鉄隕石、鉄質隕石）に大きく分けられ、様々な分析がおこなわれている。コンドライトはその化学組成などによって、最も落下頻度の大きい普通コンドライトや炭素を含む炭素質コンドライトなどに分類される。隕石の反射スペクトルとの比較により、小惑星のスペクトルタイプとの対比がなされており、S 型は宇宙塵衝突や宇宙線照射によって表面が変化（宇宙風化）を受けた普通コンドライトに、C 型は炭素質コンドライトに対応すると考えられている。しかしながら、宇宙風化の詳細は不明であり、その正確な対応付けには小惑星からサンプルを持ち帰って比較することが必要である。

「はやぶさ」計画のターゲットであるイトカワ（25143 Itokawa）は、S 型スペクトルをもつ微小な地球近傍小惑星（535 × 294 × 209 m）である。探査機は 2005 年 9 月にイトカワに到着し、約 3 ヶ月間に渡って様々な観測をおこない、次のような成果を挙げた。(1) イトカワ表面はレゴリス（天体の衝突で生成される粉体）が少なく、多数の m サイズを超える巨礫で覆われていた[2]（これまで観測されている数 10 km 以上の比較的大きな小惑星は、表面をレゴリスで覆われ、クレーターが多数存在している）。(2) 反射スペクトルから推定されたイトカワ表面の構成物質は、普通コンドライトの中でも LL5 あるいは LL6 と呼ばれるタイプのものに類似していた[3]。(3) イトカワの平均密度は $1.90 \pm 0.13 \text{ g/cm}^3$ であり、構成物質が普通コンドライトであるとするると約 40%の内部空隙を有することになる。イトカワはその祖母天体が天体衝突によって破壊され、破片の一部が再集積してできたもの（ラブルパイル天体）と考えられる[1]。(4) 高度 60-160 m からの近接撮影画像を隕石と比較したところ、イトカワ表面の巨礫は隕石の中でも角礫岩や衝撃熔融岩に類似し、祖母天体上での小天体の衝突によって形成され、最終的にイトカワに再集積したと考えられる[4]。イトカワの脱出速度は約 20 cm/sec であり、小天体が衝突すればその破片は容易にイトカワを離脱し、一部は隕石として地球へやってくるもおかしくない。すなわち、イトカワのような小天体が”隕石の故郷”であろうと考えられる。しかしながら、イトカワの表面物質は反射スペクトルが LL5/6 コンドライトに類似するだけで、本当に地球に落下した隕石と同じであるという保証はなく（始原的なエコンドライトであるという説もある）、実際のサンプル分析が必要である。

探査機はイトカワ表面にタッチダウンして、その表層サンプルの採取を試みた[5]。サンプリングは予定どおりにはおこなわれなかったが、タッチダウンの際に 10-数 100 ミクロン程度

の少数の粒子は採取されたと考えられ、サンプルカプセルは2010年6月無事地球に帰還した。現在、JAXA 宇宙研の相模原にあるキュレーション施設で、カプセルからサンプル粒子が取り出されており、今後1年間の初期分析とその後公募研究がおこなわれる予定である。初期分析は、国内の研究者によって組織された初期分析チーム (HASPET: Hayabusa Asteroidal Sample Preliminary Examination Team) にアメリカおよびオーストラリアの研究者3名を加えたチームによっておこなうことになっている。筆者は HASPET のリーダーとして、メンバーや JAXA のキュレーションチームと協力しながら、初期分析をおこなうための準備をおこなってきた。予定されている分析項目は、(a) 岩石鉱物学的手法：X 線回折 (中村智樹：鉱物組成)、X 線 CT (土山明：3次元内部構造)、SEM/EPMA (中村智樹：岩石組織・鉱物の化学組成)、TEM (野口高明：鉱物の微細組織・化学組成)、(b) 元素・同位体分析：SIMS (坂本尚義：鉱物の同位体・微量元素組成)、NAA/PGA (海老原充：全岩の化学組成)、X 線蛍光分析 (XRF) (中村智樹：全岩の化学組成)、希ガス質量分析 (長尾敬介：希ガスの同位体組成)、(c) 炭素質物質・有機物分析：micro Raman/FT-IR (北島富美雄：炭素質物質の有無・熱変成度/末端官能基)、XANES (北島富美雄・奈良岡浩：元素選択的官能基)、TOF-SIMS (奈良岡浩：不揮発性有機物の構成化合物、GC-MS/HPLC (奈良岡浩：有機化合物抽出分析 (芳香族炭化水素/アミノ酸)) である。以下に示した (i) から (iii) の方針に基づき、可能性のあるサンプル量 (10 ミクロン粒子・数粒から数 100 ミクロン粒子・多数まで) について場合分けをして、それぞれについて分析フローチャートを準備した。(i) 回収されたサンプルは地球大気や人の手に触れていない貴重なものなので、その特徴を最大限活かして、隕石からは得られない情報も含めて最大限の情報を得る。(ii) 非破壊分析から破壊分析へ、また上流側の分析をおこなうことによる汚染が下流側の分析に影響をできる限り与えないように系統的に分析おこない、スターダスト計画で回収された彗星塵の初期分析に参加した経験[6]も活かして、少量のサンプルから最大限の情報を引き出す。(iii) 普通コンドライトには、有機物を含む始原的な物質や花崗岩質のような分化した物質が包有物として含まれているため、このような物質も含まれている可能性を考慮する。

これにより (I) イトカワの表面物質 (分類：LL コンドライトあるいは始原的なエコンドライトか、生成年代、生成過程・条件、密度など)、(II) 前世代天体での諸過程とイトカワへの集積過程 (角礫化の有無、衝撃の程度など)、(III) 宇宙環境との相互作用 (宇宙風化の実証、太陽風酸素同位体組成・角礫化年代・表面滞在年代の測定など)、(IV) 小惑星表面へ降り注ぐ物質 (炭素質コンドライトや彗星塵およびこれらに含まれる地球上で汚染されていない有機物、あるいは分化した珪長質物質の存在の可能性) を明らかにしたい。もし、回収されたサンプルが極微量で、初期分析に供されるものが 10 μm 程度の極微小粒子 1 個であったとしても、分類や生成過程・条件の推定、宇宙風化の実証など、必要最低限の情報は得られると考えられる。

[1] Fujiwara *et al.* (2006) *Science*, **312**: 1330. [2] Saito *et al.* (2006) *Science*, **312**: 1341. [3] Abe *et al.* (2006) *Science*, **312**: 1334. [4] Noguchi *et al.* (2010) *Icarus*, **206**: 319. [5] Yano *et al.* (2006) *Science*, **312**: 1350. [6] Nakamura *et al.* (2008) *Science* **321**: 1664.

Results of the Hayabusa mission and goal of preliminary examination of the samples.
TSUCHIYAMA, A.

Element 104, rutherfordium (Rf), marks the beginning of the transactinide elements. From a nuclear point of view they are frequently called superheavy elements (SHE). Since decades, they have been in the focus of very exciting and most challenging nuclear research programs and chemical investigations [1,2]. Ground-breaking atom-at-a-time chemistry experiments with Rf and Db, performed in the gas phase in the aqueous phase, showed properties typical for a group 4 and a group 5 element, respectively; see [1,2] and references therein. However, already in the course of these experiments some of the observed chemical properties clearly deviated from those extrapolated within the respective group of the periodic table. Experiments performed in the mid 1990's revealed for Sg typical group-6 properties [3]. However, Sg also exhibited an unexpected behavior in one experiment carried out in the aqueous phase [4]. More and better studies of the behavior of Sg in aqueous solution are needed for a better understanding of the chemistry of Sg. Until now, no aqueous phase chemistry experiments have been performed for elements beyond Sg due to enormous technical difficulties.

In recent years, new technological developments [5] allowed for elaborated and statistically very impressive chemical studies of the lighter SHE in aqueous solution. They revealed detailed and often surprising properties of Rf and Db; see e.g. [6-10]. So far, only one gas-phase chemistry experiment has been performed with Bh [11]. A large number of experiments were carried out to determine and to exploit the unique properties of HsO₄ in the gas-phase [12-15]. At first, the observation of a slightly higher adsorption temperature of HsO₄ as compared with the one for OsO₄ in a cryo-thermochromatographic column came as a surprise. However, most recent fully relativistic density-functional theory calculations are in excellent agreement [16] with the, by now, statistically very significant experimental result. Experiment and theory show that physisorption is the crucial process in the HsO₄ deposition. Fast online chemical separations with HsO₄ as the volatile compound were applied as an excellent tool to separate element 108 for nuclear studies. The discovery and investigation of the deformed doubly-magic ²⁷⁰Hs and adjacent ²⁷¹Hs were highlights of these studies [14,15].

First gas-phase experiments to obtain decisive chemical information on element 112 (copernicium, Cn) [17] and on element 114 [18,19] are the most recent highlights in SHE chemistry. All these experiments have two things in common: (i) obtaining basic chemical knowledge of these elusive elements and establishing their position in the periodic table and (ii) the quest for the influence of increasingly strong relativistic effects on chemical properties of SHE. In parallel to the advancement of experimental knowledge, progress

in modern relativistic quantum theory has provided crucial guidance and understanding [20] in SHE chemistry.

The enormous progress in SHE chemistry experiments is closely linked to big improvements, and to new and automated techniques, from target technology to transport systems, chemical separation devices, and innovative detection system. Most recently, coupling of chemical set-ups to recoil separators begins to open new fields in SHE chemistry [19,21-23] and it provides great perspectives for the future. Among those are not only crucial experiments in the element-114 region but also those which, for the first time, will allow access to a totally new field - the organometallic chemistry of transactinides or superheavy elements.

The TransActinide Separator and Chemistry Apparatus (TASCA) [24,25] is presently the most efficient gas-filled recoil separator worldwide and it is focusing on the separation and investigation of neutron-rich transactinide nuclides produced in actinide-target based reactions. TASCA has successfully entered the SHE region with element 114 experiments [26], including a gas-phase chemistry [19]. In addition, devices like ROMA and ARCA were successfully coupled to TASCA in Rf experiments [27,28].

-
- [1] M. Schädel (Ed.), *The Chemistry of Superheavy Elements*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2003
- [2] M. Schädel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 368.
- [3] M. Schädel et al., *Nature* **388** (1997) 55.
- [4] M. Schädel et al., *Radiochim. Acta* **83** (1998) 163.
- [5] Y. Nagame et al., *Radiochim. Acta* **93** (2005) 519.
- [6] H. Haba et al., *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 5219.
- [7] A. Toyoshima et al., *Radiochim. Acta* **96** (2008) 125.
- [8] Y. Ishii et al., *Chem. Lett.* **37** (2008) 288.
- [9] K. Tsukada et al., *Radiochim. Acta* **97** (2009) 83.
- [10] Y. Kasamatsu et al., *Chem. Lett.* **38** (2009) 1084.
- [11] R. Eichler et al., *Nature* **407** (2000) 63.
- [12] Ch.E. Düllmann et al., *Nature* **418** (2002) 859.
- [13] A. von Zweidorf et al., *Radiochim. Acta* **92** (2004) 855.
- [14] J. Dvorak et al., *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 242501.
- [15] J. Dvorak et al., *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 132503.
- [16] V. Pershina et al., *Phys. Rev. A* **78** (2008) 032518.
- [17] R. Eichler et al., *Nature* **447** (2007) 72.
- [18] R. Eichler et al., *Radiochim. Acta* **98** (2010) 133.
- [19] A. Yakushev et al., GSI Scientific Report 2009, GSI Report 2010-1, **2010**, p. 180, and priv. comm.
- [20] V. Pershina, *Electronic Structure and the Heaviest Elements In: Relativistic Methods for Chemists* (Edts. M. Barysz, Y. Ishikawa), Springer, Dordrecht, 2010, pp. 451-520.
- [21] Ch.E. Düllmann, *Eur. Phys. J. D* **45** (2007) 75.
- [22] J.P. Omtvedt et al., *J. Nucl. Radiochem. Sci.* **8** (2007) 121.
- [23] H. Haba et al., *Chem. Lett.* **38** (2009) 426.
- [24] M. Schädel et al., GSI Scientific Report 2008, GSI Report 2009-1, **2009**, p. 138.
- [25] M. Schädel, *Eur. Phys. J. D* **45** (2007) 67.
- [26] Ch.E. Düllmann et al., *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 252701.
- [27] A. Gorshkov et al., GSI Scientific Report 2008, GSI Report 2009-1, 2009, p. 140.
- [28] J. Even et al., GSI Scientific Report 2008, GSI Report 2009-1, 2009, p. 143.

【はじめに】

炭化系セラミックス材料は、低放射化、高熱伝導性等の種々の特徴を有しており、核融合構造材料、プラズマ対向材料への利用が期待されている。近年、高 Z 材料であるタングステンもまた、低スパッタ率、低水素滞留特性の観点からプラズマ対向材料への利用が見直されつつある。そのため現在では、核融合炉プラズマ対向壁には熱負荷等を考慮して炭素とタングステンを両用する可能性が検討されつつある。その際に、最も重要な課題の一つがトリチウムを含む水素同位体滞留量およびその挙動評価である。炭化系セラミックス材料中の水素同位体滞留量は他の材料よりも比較的高いととも、高エネルギー粒子照射による材料構造変化により滞留量は大きく変わることが知られている。そのために、高エネルギーイオンのホットアトム化学的過程の理解が重要となってくる。この研究ではこれまでの炭素、炭化ケイ素、炭化タングステン中の高エネルギー水素同位体挙動について総括すると共に、タングステンと炭素との併用による炭素イオンと水素同位体イオンのタングステンへの同時照射挙動についての最近の研究成果についてまとめ、材料中での水素の捕捉・脱捕捉機構について明らかにすることを目的とする。

【実験】

実験は静岡大学機器分析センターに設置されている XPS-TDS 装置を利用した。炭化ケイ素、高配向性熱分解グラファイト(HOPG)および炭化タングステンを試料として用い、前処理として真空下で残留水素および不純物を取り除いた後に 1 keV 重水素イオン(D_2^+)をフラックス $(1.0 - 1.3) \times 10^{17} D^+ m^{-2} s^{-1}$ としてフルエンス $1.0 \times 10^{22} D^+ m^{-2}$ まで照射した。タングステンへの炭素イオンおよび重水素イオン同時照射では、三種イオン同時イオン照射装置を用いて、10 keV 炭素イオン(C^+)および 3 keV 重水素イオン(D_2^+)をフラックス比 $C^+/D^+=0.03$ となるようにフラックスをそれぞれ $3.0 \times 10^{16} C^+ m^{-2} s^{-1}$ and $1.0 \times 10^{18} D^+ m^{-2} s^{-1}$ として $3.0 \times 10^{20} C^+ m^{-2}$ and $1.0 \times 10^{22} D^+ m^{-2}$ まで照射した。照射後、これらの試料を大気に曝さずに昇温脱離実験用の真空容器に試料取り出し機構を用いてゲートバルブを介して、移動し、昇温脱離(TDS) 実験により水素同位体の滞留挙動および滞留量を評価した。また、化学状態変化については X 線光電子分光装置を用いて評価した。

【結果と考察】

図 1 に種々の材料中に D_2^+ イオン照射した後の D_2 TDS スペクトルを示す。この結果から、SiC および HOPG では 800 K-900 K に大きな脱離ピークがあることがわかる。一方、WC や炭素イオンと重水素イオンを同時照射したタングステンでは、主要な脱離ピークは 400-600 K の低温側であることがわかる。この結果から、SiC における低温側(800 K)の脱離は Si-D 結合からの重水素の脱離、高温側(1000 K)は C-D 結合からの重水素

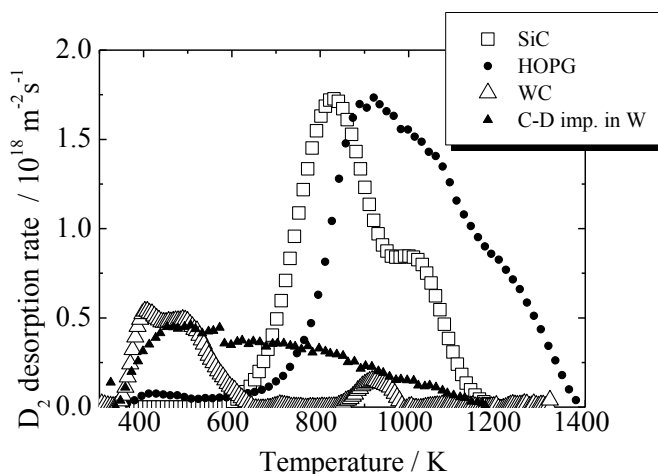


図 1 種々の材料における D_2 TDS スペクトル

の脱離であることがわかる。一方、タングステンからの重水素の脱離は 400-600 K という低温で主に起こることから、これらはタングステン中の結晶粒界、格子間サイトや欠陥等に捕捉された重水素の脱離であると考えられる。また、WC ではわずかではあるが 900 K-1000K に脱離ピークが見られ、WC 中で炭素に捕捉された重水素は少ないことが分かる。

これらの脱離スペクトルを積分し、滞留量を求めた。その結果、室温では炭素中の重水素滞留量が最も多く、WC と比較すると約 6 倍多いことが分かった。次の重水素滞留量を照射温度に対してまとめたものを図 3 に示す。この図では縦軸は構成元素あたりの重水素滞留量で示した。WC 中の重水素滞留量は 573 K までは大きく減少したが、その後は緩やかな減少であった。一方、SiC とグラファイトでは 600 K まではほぼ同様に減少していたが、800 K 以上でも SiC では重水素が滞留することが示された。

これらの捕捉挙動と化学状態変化との相関を明らかにするために XPS 測定を行ったところ、SiC では重水素イオン照射により Si₂C とともに大きく結合エネルギーが変化することが分かった。これらは構成原子が重水素と C-D および Si-D 結合を形成していることを示唆していると考えられる。一方、WC では XPS スペクトルの大きな化学シフトは見られなかった。これは結晶粒界、格子間サイトや照射欠陥による重水素捕捉が主であるため、構成元素との相互作用が少ないことに起因していると考えられ、共有結合が主である SiC や C 中の重水素捕捉とは大きく機構が異なることが示される。また、WC 中の重水素は化学結合をほとんど形成しないため、水素同位体滞留量も少なく、低温で主に脱離してしまうと考えられる。

一方、炭素イオンと重水素イオンを同時照射したタングステンでは、高エネルギー重水素は、基板に滞留する過程とスパッタリングに寄与する過程に分けられ、これらがダイナミックに進行し重水素滞留量が決まる。特に、重水素の捕捉深さ領域を炭素イオンによりスパッタリングするとともに、炭素イオンによる欠陥等の導入や炭素自信の滞留により重水素滞留量が決まる。そのため、同時照射環境下ではフラックス比が重要な要因になると考えられる。

【まとめ】

炭化系セラミックス材料における重水素滞留挙動について高エネルギーイオンとの相互作用の観点から検討した。その結果、共有結合性材料とイオン結合性材料では滞留量および捕捉化学状態が大きく異なることが示された。また複数イオン種同時照射では、スパッタリング、複数イオン種の滞留とその滞留イオン種による捕捉がダイナミックに進行するため、フラックス比も滞留量を決める重要な要因となることが示された。

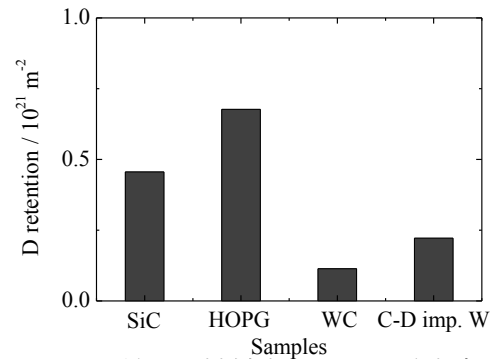


図 2 種々の材料中における重水素滞留量

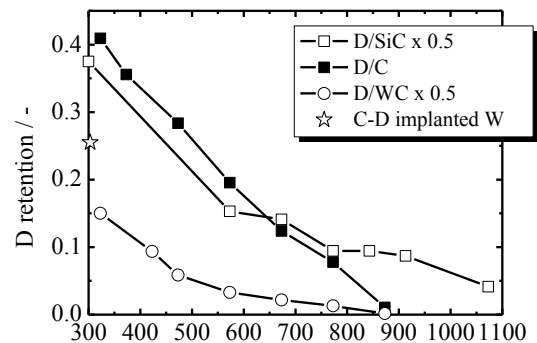


図 3 重水素滞留量における照射温度依存性

Study on hot atom chemical process of energetic hydrogen isotopes in carbon-related materials

OYA, Y.

【はじめに】第 7 族に属するテクネチウムは、d-ブロック元素のほぼ中央に位置し、広範囲な酸化数をとることが知られている。テクネチウムは、前周期、後周期の遷移金属元素両者の特徴を併せ持つ可能性、多様な構造および性質を発現する可能性に富む元素といえる。現に同族のレニウムでは、金属間結合を持つ錯体等、様々な構造の錯体が合成され、その物性や反応性が研究されてきた。一方、テクネチウム錯体の合成と性質に関する研究は単核の金属錯体が主で、多核錯体についての系統的な研究はほとんど行われていない。本研究では、八面体型六核テクネチウム錯体に着目し、その合成、構造、性質、および電子状態について系統的な研究を展開した。さらに、六核錯体におけるテクネチウムとレニウムとの性質の相違を明らかにした。いくつかの単核テクネチウム錯体についても新しく合成し、その諸性質を明らかにした。

【八面体型六核テクネチウム錯体】6 つのテクネチウムイオンが八面体状に配置した多核テクネチウム錯体について、硫黄、セレン、およびテルルが架橋した一連の錯体を合成した。テクネチウム間結合距離は、架橋カルコゲニドの種類に応じて変化し、硫黄 < セレン < テルルの順でテクネチウム六核ユニットのサイズが大きくなることを明らかにした。シアン化物イオンを用いて、六核ユニットが互いに連結したポリマーを分解し、分子性の六核錯体を切り出すことに成功した。また硫黄と臭素の混合比を変えることによって、架橋配位子が混合した錯体を合成にも成功した。

テクネチウム六核錯体では、架橋配位子の種類に応じて酸化還元電位が変化し、4 つの酸化状態を取りうることであった。それらの 4 つの酸化状態間ではそれぞれ 1 電子過程で電子移動していることから、6 つのテクネチウムイオンは非局在化していることが示唆された。 $Tc_6(23e/24e)$ および $Tc_6(24e/25e)$ の酸化還元電位は、テクネチウム六核錯体のほうがレニウム六核錯体に比べて正側に観測された。このような酸化還元電位の正側シフトは単核錯体でも観測され、同様の傾向が多核テクネチウム錯体でも見られることが分かった。一方、 $Tc_6(22e/23e)$ の酸化電位は、同形のレニウム錯体に比べて負側に観測され、一般的傾向とは異なることが分かった。

テクネチウム六核錯体の HOMO-LUMO 近辺の電子状態は、架橋配位子の種類に限らず互いに極めてよく似ていることを DFT 計算により明らかにした。さらにその電子状態は、同形のレニウム六核錯体とも非常によく似ていることも明らかにした。テクネチウム六核錯体の HOMO および LUMO のエネルギーは、同形のレニウム六核錯体よりも低く、酸化還元電位の正側シフトを支持する結果を示した。さらにテクネチウム六核錯体の HOMO-LUMO 間のエネルギーギャップがレニウム六核錯体に比べて非常に小さいことを明らかにした。

【単核テクネチウム錯体】初めて 7 配位構造をもつテクネチウム(IV)錯体を合成し、その酸化還元特性を明らかにした。また、7 配位構造をもつテクネチウム(V)錯体の合成にも成功した。

【謝辞】本研究は、大阪大学・篠原厚先生、東北大学・工藤博司先生、関根勉先生、木野康志先生、大同大学・高山努先生をはじめとする諸先生方のご指導・ご鞭撻、学生諸君の協力の下に実施されたものである。ここに改めて感謝の意を表したい。

Study on synthesis and properties of technetium complexes
YOSHIMURA, T.

【はじめに】植物は17の元素と水があれば生育する。しかしこれらの吸収動態の実際はまだよく判っていない。その最大の理由のひとつは、植物は環境により、また時間と共にその活動が様々に変化するからである。私たちはこれらの成分の動きをリアルタイムで計測することを考え、まず、水について、中性子線を用いたイメージング手法、ならびに、アイソトープを用いた研究により定量的な解析を行った。一方、養分元素については、放射化分析法、ならびに、独自に開発したリアルタイム・アイソトープ・イメージングの手法でマクロならびにミクロのリアルタイムイメージングを行った。

【中性子ラジオグラフィ】中性子線を植物に照射することにより、非破壊状態で根近傍の水動態ならびに根の形態を初めて明らかにすることができた。土壤中、根から1mm以内の水の計測値はこれまで報告されていなかったが、ラジオグラフィ像から根の極近傍は水蒸気が飽和に近い状況であること、経時的な像からは根の水分吸収は上部から下部へと移っていくことなどが示された。さらに土壤中の根の立体像の解析から、根の生育過程の変化ならびに水分吸収動態、バナジウムやアルミニウムなどが存在する土壤の根の生育についても解析を行い、生きた根の活動を明確にとらえることができた。植物地上部についても、切り花の水動態と寿命の関係を解析するに至った。さらにこの研究は樹木の研究分野へも発展し、小口材の乾燥過程ならびに樹木内部の病気の解析の可視化解析などが可能となった。

【トレーサー実験】中性子線により水の分布像が得られるようになったので、次に水そのものの動態をアイソトープを用いて観測することを試みた。まず、ポジトロン放出核種、 ^{18}F を利用して乾燥耐性植物の水動態を測定しメカニズムを解析した。現在、乾燥耐性植物を作成するためには、感受性植物に遺伝子を組み込み水分吸収能を増加させようとするのが主流である。しかし、アフリカで選抜された自生植物を用いて研究を行なったところ、乾燥耐性という性質を獲得した植物は通常は水吸収力が低く、乾燥時のみに水吸収力が高くなるという、通常の常識を超えた性質を獲得していたことが明らかになった。このことは、環境耐性植物の作成のためには単に耐性遺伝子の組み込みだけでは耐性を付与できないという研究の新しい側面を示している。

しかし、ポジトロンイメージングでは葉のように薄い組織からはポジトロンがかなりの割合で試料から抜け出てしまう。そのため得られた像は組織の厚さにより放射能が異なり定量的に画像を解析することは極めて困難となる。そこで、次に半減期が僅か2分の ^{15}O を用い、植物の茎中を動く微量の水が定量できる測定装置を組み立てた。その結果、植物中では単なる水を運ぶパイプだと説明されてきた導管からは常に多量の水が周囲の組織に溢れ出てまた導管に戻るといふ、従来の概念を大きく覆す新しい水循環機構を、初めて、かつ定量的に明らかにすることができた。この水循環は ^3H 水を用いたラジオグラフィ実験からも再確認でき、シミュレーションでは約20分で、茎中にそれまで存在していた水の量の半分が新しく吸収された水と置き換わることが判った。 ^{15}O の他、根中の ^{38}K の動きの測定、 ^{48}V 標識によるバナジン酸のリン代替としての動態など、ほとんどこれまで報告がなされてきていない元素の動態を観測した。また、マルチトレーサーを用いてアルミニウム存在下における根の他の元素への親和性を測定できたことも付け加えたい。

【放射化分析】植物は無機元素のみを養分とするため、元素の吸収動態を観測することはその活動を知る重要な鍵である。しかしながら、植物がいつどの養分元素をどの位吸収しているかという基本データの蓄積はほとんど無い。そこで、まず、オオムギの放射化分析を試み

New physiological activity of plants revealed by application of radiation and radioisotopes
NAKANIAHI, T.M.

たところ、各葉中の元素蓄積動態に元素特有のパターンがあり、生育過程でもその分布が保たれることを見出した。次に、アサガオを用いて、その発根から結実期の間、全ての組織中の元素濃度分布を、放射化分析法、即発γ線分析法を用いて測定した。その結果、重金属は根に集積すること、カリウムは葉柄が葉や茎よりも濃度が高いこと、地上部に移行したコバルトは茎に多く蓄積することなどが示された。そこで、初根後1週間の幼植物の元素蓄積動態を詳細に調べたところ、根の先端ではアルミニウムが日周期を持って出入りしていることが判り、カルシウムとマグネシウムは昼の吸収が夜よりも多くなるなど、各元素特有の吸収動態を明らかにすることができた。さらに、花芽が誘導される際には、頂芽でMg濃度が異なることを見出し、花芽誘導遺伝子の解析へと研究を発展させた。

また、年輪を形成しない熱帯林の生育速度を知る試みとして、中心から外側に向かう各元素の濃度を求め、濃度勾配から樹木の年齢を推定できる可能性を示した。また食品の多元素分析から同じ作物でも産地によって蓄積される元素の種類が異なることを明らかにし、放射化分析法が極めて有効な産地判定法であることを初めて明らかにした。

その他、トレーサーとして利用可能なアイソトープが手に入らないアルミニウムについて、その新しい蛍光染色法を開発するなど、放射化分析を用いて高感度な可視化解析法の開発も進めてきている。

【アイソトープイメージング】 元素動態を有効にイメージングするためには、ミリ単位以下の空間分解能が必要であるが、従来知られているポジトロン放出核種のイメージングではその分解能の達成はできない。また、通常イメージング法としては蛍光測定がよく用いられるが、植物には光照射が必要であること、また蛍光画像では定量が非常に困難であることなどから、私たちはβ線放出核種を用いるイメージングシステムを独自で開発した。開発した装置は、植物全体を可視化できるマクロシステムと、蛍光顕微鏡を改造し蛍光像と同時にアイソトープ像も撮れるミクロシステムの2種類である。センチメートルの種類や厚さなどを検討したところ、マクロシステムでは、通常使用されているイメージングプレートよりはるかに感度が高い装置が開発された。そしてこのシステムを用いて、例えば、³²P標識のリン酸がどのように根から吸収され地上部へ運ばれるかがリアルタイムで解析できるようになった。特に水耕液中のイオンがどのように根に吸収されていくかをリアルタイムで可視化解析できるようになった。水溶液中のイオンの動きを見ることは、化学者にとっては夢のひとつでもある。装置にはさらに改良を加え、現在は測定中の植物の生育環境、光、温度、湿度などがコントロールできるようになっている。ミクロシステムでは、シロイヌナズナの径100μmほどの根の中のイオンの動きが可視化できるようになった。マクロ・ミクロの両イメージングシステムでは、汎用のβ放出核種である、¹⁴C、³⁵S、⁴⁵Ca、³²Pなどの可視化解析のみならず、¹⁰⁹Cdや⁵⁵Feなどのイメージングも可能であることが示され始めており、本システムの応用の可能性が広いことが示された。

このような、汎用のβ線放出核種を用いる植物試料用のリアルタイムイメージングシステムは、今まで全く報告されてきていないため、私たちの開発したこのシステムが放射線イメージングに新しい道を開いたのではないかと自負している。

【おわりに】 近年の植物生理学的研究はミクロ分野に集中しがちであるが、植物生理学をさらに発展させるためには、個々の細胞や組織から得られる研究を植物体の活動解析に繋ぐことが重要である。そのためにはミクロからマクロまでの研究に大きな役割を果たすアイソトープの利用が最上である。特にイメージングについては、蛍光イメージングのみが着目されがちであるが、アイソトープや放射線を用いるイメージングはこれからの植物の新しい活動を知る重要なツールであることを示した。

最後に本研究を進めるにあたり、日本原子力研究開発機構ならびに放射線医学総合研究所など多くの方の温かいご支援があったことを付け加えたい。

New physiological activity of plants revealed by application of radiation and radioisotopes
NAKANIAHI, T.M.

公募セッション

公募セッション 1

「放射化分析の現状と将来」 B会場

9月27日(月)

K101～K113

公募セッション 2

「RI製造・利用の新展開

－医学薬学利用を中心に－

A会場

9月29日(水)

K201～K210

【はじめに】

中性子放射化分析法は、透過力の大きい中性子と高エネルギーの γ 線を用いることから試料マトリックスの影響を受けにくく、いくつかの妨害核反応や γ 線の重なりなどの問題はあっても、選択性と正確性に優れた微量元素の定量法である。特に、非破壊多元素同時分析が可能な機器中性子放射化分析法 (INAA) は、固体試料に対し、目的元素の損失や汚染の原因となる試料の分解・処理の必要がなく信頼性の高い定量が可能である。さらに、 k_0 標準化法を用いた INAA では、比較標準を用いることなく数十元素の非破壊同時定量が可能であり、分析の信頼性に加えて簡便性と情報生産性も大いに向上し、他の機器分析法にはない優れた特長を有している。

本講演では、演者らが行ってきた k_0 -INAA の信頼性評価と大気浮遊粒子の分析への適用例[1, 2]を紹介し、微量元素の定量法としての INAA について再評価したい。

【実験】

標準物質：NIST SRM1633a (Coal Fly Ash), NIST SRM2783 (Air Particulate on Filter Media), NIES CRM No.8 (Vehicle Exhaust Particulates)。中性子モニター：Zr 箔 (Nilaco), 0.1%Au-Al 合金 (IRMM-530RB)。Au コンパレータ：10-50 μg Au 含有濾紙。中性子照射：JRR-3 PN-3, JRR-4 PNにて 30-90 s, JRR-3 PN-1 で 20 min, JRR-4 T-B で 40 min。検出器の較正： ^{241}Am , ^{109}Cd , ^{57}Co 等を用いて γ 線の検出効率とピーク/トータル面積比を測定した。 γ 線測定：核種の半減期を考慮し、較正測定位置で、照射後 3 min から 20 d に渡って測定した。各測定位置で試料とともに照射した Au コンパレータあるいは Au-Al 合金を測定した。

【結果と考察】

Table 1 に k_0 -INAA による NIST SRM1633a の分析結果を示す。妨害核反応 ($^{27}\text{Al}(n, p)^{27}\text{Mg}$) の影響が見られた Mg を除き、JRR-3 と JRR-4 を用いた定量値はよく一致した。17 元素が認証値(あるいは参考値)から偏差 3 %以内であり、37 元素が定量できた。応用として、アンダーセンエアサンプラーを用いて茨城県内の大気微粒子を粒径分画してメンブレンフィルター上に捕集し、 k_0 -INAA に供した。自然由来の Na, Mg, Cl の他, V, Mn, Fe, Co, Zn, Br, In, Sb, La, Sm など 31 元素が定量できた。講演では、INAA の重要な用途について考える。
[1]宮田, 丹治, 井村, 松江, 米沢; 分化, 55, 689 (2006).
[2]岡田, 井村, 野口, 長谷川, 北; 茨城県霞ヶ浦環境科学センター年報, 第 2 号, 130 (2007).

Table 1 Analytical Results of NIST SRM1633a

Element	Found/ $\mu\text{g g}^{-1}$	%RSD	N	%Dev. ^a
Na	1 700	1.9	16	-0.2
Mg	4 650	4.2	12	2.3
Al	144 000	2.3	16	0.9
K	18 700	2.5	15	-0.5
Ca	1 080	7.1	11	-3.1
Sc	39.8	4.1	13	-0.4
Ti	8 100	2.8	16	1.3
V	308	2.7	16	3.7
Cr	199	2.6	13	1.6
Mn	180	6.5	16	0.6
Fe	93 000	3.1	13	-1.1
Co	44.8	2.4	13	-2.6
Zn	234	4.8	12	6.4
Ga	57.6	7.6	13	-0.6
As	140	3.0	10	-3.4
Br	2.58	17.9	5	-
Rb	136	4.1	12	3.7
Sr	820	4.0	10	-1.3
Zr	572	9.8	5	-
In	0.198	13.1	7	-
Sb	6.71	3.3	13	-1.4
Cs	10.4	4.0	13	-5.1
Ba	1 480	7.3	10	-1.1
La	80.7	3.6	10	-
Ce	179	3.1	13	-0.5
Nd	83.3	8.1	10	-
Sm	16.0	3.8	10	-
Eu	3.77	6.4	13	-5.6
Tb	2.55	9.5	10	-
Dy	14.9	5.4	10	-
Yb	7.76	2.3	10	-
Hf	7.83	3.0	13	-2.1
Ta	1.91	7.6	10	-
W	6.46	9.2	8	-
Ir	96.2	58.0	8	-
Th	24.7	2.7	13	0.1
U	9.81	7.0	12	-3.8

a) %Deviation from certified (reference) value.

Role of neutron activation analysis in trace element analytical methods
IMURA, H.

K102

放射化学的中性子放射化分析の重要性－岩石・隕石中の極微量希土類元素の定量を例にして

(首都大院理工) ○栗飯原はるか、大浦泰嗣、海老原充

【はじめに】

放射化学的中性子放射化分析 (Radiochemical neutron activation analysis; RNAA) は中性子照射後に定量目的元素を放射化学的に分離・精製して γ 線測定をする定量分析法である。破壊分析であり、試料を放射化後に化学分離を行うため分析の効率は悪いが、妨害元素を含めたマトリックス元素を取り除くことができるので感度の高い分析が行える。そのため機器中性子放射化分析 (Instrumental neutron activation analysis; INAA) やその他の分析法 (質量分析等) では測定することのできない極微量レベルの元素でも定量が可能である。

ここでは岩石・隕石中の極微量希土類元素の定量例を示す。希土類元素 (Rare earth elements; REEs) は地球・宇宙化学的に重要な元素グループの一つであり、一部の岩石・隕石中では極度に枯渇している。そのような試料に対しては RNAA が最も信頼性の高い分析法となる。

【実験】

岩石標準試料および Allende 隕石各 70 mg を石英管に封入し、希土類元素の化学標準試料とともに日本原子力研究開発機構の研究炉 JRR-3 にて 24 時間中性子照射を行った。RNAA の分離操作は Minowa and Ebihara (2003) [1] を基にしており、これは水酸化物・フッ化物沈殿生成と二つのカラム分離から構成される。化学収率は誘導結合プラズマ原子発光分析により求めた。また U の同時定量のため REEs とは異なるフラクションから硫酸バリウムを生成し、 ^{235}U の核分裂生成物 (^{140}Ba , ^{140}La) の量から U 濃度を求めた。

【結果・考察】

希土類元素 10 元素 (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Tm, Yb, Lu) が定量できた。本法では La, Ce, Nd の定量には ^{140}La , ^{141}Ce , ^{147}Nd を用いるが、これらの核種は中性子誘導核分裂 ^{235}U (n, f) の生成物としても生成される。従ってこれら 3 元素の正確な定量値を得るためには ^{235}U からの核分裂による寄与を正しく見積もり、補正する必要がある。この寄与の割合は U/REE 比により異なり、Allende 隕石のように比が低い場合は寄与が 1% 以下となるが、カンラン岩のように比が高い場合は、特に Ce, Nd で 10% 以上の寄与があり、深刻な影響を与える。La の場合は ^{140}La よりその親核種である ^{140}Ba の方が半減期が長く、分離により Ba を除去できるため Ce, Nd に比べ寄与が小さくなる。

^{235}U の核分裂による寄与の見積もりのため、同一試料からの U 定量も行った。定量には核分裂生成核種 ^{140}Ba , ^{140}La を用いた。本研究で分析した試料の中で最も U 濃度の低い Allende 隕石 (16 ppb) でも ^{140}Ba , ^{140}La のどちらを用いても U を定量することができた。同一試料から U 濃度を定量することにより、正確な核分裂による寄与を求めることが可能になり La, Ce, Nd のより正確な定量値を得ることができるようになった。

本研究で示されるように RNAA は希少な岩石・隕石試料中の濃度レベルの低い元素の定量に最適な分析法である。また RNAA では定量値の正確さが高いことも大きな特徴である。このように RNAA は INAA や他の分析法とは異なる優れた点を持っており、その重要性はこれからも変わらないと思われる。

[1] H. Minowa and M. Ebihara, Anal. Chim. Acta 498 (2003) 25.

Importance of radiochemical neutron activation analysis – in case of the determination of ultra-trace rare earth elements in rock and meteorite samples
AIHARA, H., OURA, Y., EBIHARA, M.

信頼性の高い標準物質を開発するためには、精確な分析法が必要である。国立計量標準研究所が参加する国際度量衡委員会物質諮問委員会 (CCQM) は分析法のなかで最も精確さが高い分析法として一次標準測定法を定義した。定義を以下に示す。

- ・ 一次標準測定法とは、最高の計量学的な特性をもち、その操作を完全に記載及び理解でき、完全な不確かさの記載が SI 単位に基づいて記載できる方法である。
- ・ 一次標準直接法は、同じ量の標準を参照することなく未知の値を測定することが可能な方法である。
- ・ 一次標準比率法は、同じ量の標準に対する未知試料の比を測定する方法である。その操作は、測定方程式によって完全に記載されなければならない。

CCQM は一次標準直接法に重量法(Gravimetry, Gravimetric analysis)、電量分析法(Coulometry)、凝固点降下法(Freezing point depression)が、一次標準比率法に同位体希釈質量分析法 (Isotope dilution mass spectrometry: IDMS)、滴定法(Titrimetry)がそれぞれの定義に適合すると合意した。標準物質開発に関する国際規格 ISO Guide 35 においても、標準物質の認証値を決定するための分析法として一次標準測定法の適用が例示されている。当所も国立計量標準研究所として国際規格に適合した認証標準物質の開発を行っており、原則として一次標準測定法を含む複数の方法によって認証値を決定することとしている。2007年にCCQMは新たに比較法による中性子放射化分析法 (Neutron Activation Analysis: NAA) が一次標準比率法の定義を満たすことについて合意したことを明らかにした。これはNAAが原理的によく理解されていることに加え、CCQMで実施された複数の国際比較で不確かさはIDMSより大きいものの多くの良好な結果が得られている実績が評価されたものである。このようにNAAは精確さが高い分析法として認められているが、国内で中性子放射化分析のための中性子照射ができる施設が日本原子力研究開発機構と京大原子炉実験所に限定されていることを考えると、NAAを標準物質開発のための主要な元素分析法として活用することは、残念ながら現状では困難であるとの結論に至った。一方、NAAが、元素分析法として多く用いられているICP発光分析法やICP質量分析法とは原理が異なる方法であること、溶液分析法とは異なり固体分析法なので非破壊分析が可能なこと、同位体希釈法が適用できない単一核種の元素を精確に定量したい場合にその性能を最も発揮することができることを考え、NAAに適した元素に特化して手法の高度化を行うことが適切であるとの結論も得られた。我々はこのような観点に立ち、NAAの応用先として「(1) 難分解性試料中の元素分析 (2) 同位体希釈法が適用できない単一核種の元素の精確な分析」を選択した。本講演では上記(2)に該当する「アルセノベタイン標準液中のひ素の精確な定量分析」を標準物質開発における中性子放射化分析法の応用例の現状として報告する。

関連論文

1. T. Miura, H. Matsue, T. Kuroiwa, K. Chiba, *Anal. Sci.* 25, 881-885, 2009..
2. T. Miura, H. Matsue, T. Kuroiwa, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 282, 49-52, 2009.
3. T. Miura, K. Chiba, T. Kuroiwa, T. Narukawa, A. Hioki, H. Matsue, *Talanta*, in press.

The role of neutron activation analysis in the development of certified reference material
MIURA, T., KUROIWA, T., NARUKAWA, T., CHIBA, K., HIOKI A., MATSUE, H.

(名古屋大・年代測定セ¹、) ○田中 剛¹

【地球化学図とは】 誰もが中学や高校で学ぶ理科は、物理、化学、生物、地学の4分野からなる。地圏の情報もこの物理、化学、生物、地学に対応して整理される。地形図は、方向・距離・高低など地圏の物理情報をあらわし、植生図はそこに生育する生物情報を、地質図は岩相や褶曲・断層など地学情報を表したものと位置づけられる。では、地圏の化学情報を表す図は何であろうか？ それが地球化学図である。

【試料】 小さな沢ごとにその出口で川砂を集め、川砂の化学組成が、その集水域の化学組成を代表するとみなす。詳細な地球化学図では、およそ1~2km²に1試料の割合、広域図では100km²に1試料が集められる。化学分析には、数百mg程の少量の試料しか用いられないので、試料採取現場で180μmの篩を通し、さらに粉碎して均質性を高める等の工夫がなされる。毎年同じ場所でくりかえして試料を採集したり、実際の露岩を分析するなどして、河床堆積物試料の時間的・空間的代表性を検討した。アクセサリ鉱物に由来するTi、ThやREEには、30%を超える変動がみられることもある。

【分析】 分析には多数の試料の多数の元素を分析出来る手法が望まれる。最も多いのは、蛍光X線分析とICP-MSである。演者らのグループでは、蛍光X線分析とクラシカルな(即発γ等を含まない)INAAを用いている。INAAは、約100mgの未知試料10試料を岩石標準試料(JB-1a)と貴金属、As、Se、Sbなどの混合試薬とともに、JRR-3、-4の気送管で5分照射、5日後名古屋へ郵送、名古屋大学RIセンターで測定を行う。これら二つの分析法は試料の酸分解過程がないので、難分解鉱物に含まれる元素も正しく定量されるのが強みである。元素存在度の多少より一見無関係な元素の地球化学的挙動が、目的元素の起源を示す指標となる。

【解析】 MgとFeは、調査地域の中央部と東南部に濃度の高い部分がみられる。この地域には、安山岩や斑レイ岩などの苦鉄質岩が分布する。主要化学成分の多くは、その地域の地質を反映することが多く、東(右)側では、MgとFeの分布傾向は、地質にほぼ一致する。図の西(左)側にもFeの多い場所がスポット状に分布するが、そこにMgは多くなく、苦鉄質岩の分布も知られていない。衛星写真との対比から、鉄の多い地点は、ゴルフ場に対応することがわかった。図の西側でFeの多い地点ではMnやCrも多い。MgとFeとMnとCrの関係の有無は、人為作用に因るFeの起源の違いを表している。

AuとAsの分布を比較した。いずれの元素も自然界には極微量しか存在しないが、INAAでは、精度良く定量できる。図の東(右)方のAuの多い所は、津具の金山(現在は廃鉱)周辺である。熱水性鉱床では、AuとAsとSbが良い相関を示すと言われている教科書通り、ここでも3元素は極めて高い相関を持って分布する。鉱山直下のずりの影響を受けた河床堆積物は、当然1000ppb近いAuと数百ppmのAsが検出されている。しかしAsは、少なくとも近年金の採掘がなされた形跡のない鉱山北方や大峠周辺の至る所に分布し、鉱山直下より高い濃度を示す地点さえ存在する。この地域に広く分布するAsは、Auの鉱兆であると同時に、採鉱に関係していない自然界のバックグラウンドではないだろうか。

INAA attempting to get a fruitful national inventory map “Geochemical Map”
TANAKA T.

K105

機器中性子放射化分析法と多重即発ガンマ線分析法による環境試料の多元素分析

(東京大院総合¹、原子力機構²、福井大³) ○松尾基之¹、小豆川勝見¹、藤 暢輔²、村上幸弘³、古高和禎²、木村 敦²、大島真澄²、小泉光生²

1. はじめに

環境試料中に含有される元素を定量し、その分布を明らかにすることは、試料自体の起源を知る上でも、試料の置かれてきた環境を理解する上でも重要な課題と考えられる。放射化分析法は、多元素同時定量分析が可能のため、多くの元素の分布を総合的に判断するのに最適な分析法と言える。我々はこれまでに、機器中性子放射化分析法(INAA)と中性子誘起即発ガンマ線分析法(PGA)を併用することにより、河口域や干潟の底質について、約30元素の垂直分布の検討を実施してきた。また、遠洋性海洋堆積物については、堆積当時の古海洋環境を復元することを目的として、多重即発ガンマ線分析法(MPGA)を適用し、種々の検討を行ったので、その結果を併せて報告する。

2. 河口域および干潟の底質の放射化分析

試料として、東京湾奥に位置する谷津干潟の底質を垂直方向に採取した。得られた約50cmのコアを現地で3cmごとに切り分け、酸化を防ぐためN₂中に封入した。試料はN₂を用いた加圧濾過により間隙水を取り除き、メスバウアー測定に用いた。その後、凍結乾燥を施し、めのう乳鉢で粉碎し均一にしたものを放射化分析に用いた。INAA, PGA法により、30数元素の垂直分布を得ることができた。採取した谷津干潟底質コアは深さ約25cmまでが泥質でそれ以深が砂質となっており、この変化は干潟の四方が埋め立てられたことによる影響と考えられる。得られた元素の垂直分布の多くも25cm前後で変化しており、その変化の特徴に従って4つのグループに分けることができた。これらのデータに対して主成分分析を適用した結果、底質の環境が還元的になると、底質中の硫化物イオン濃度すなわち固相中の硫黄濃度が増加し、それに伴い、種々の重金属が硫化物として沈殿することが分かった。この結果は、メスバウアー分光法によって得られたパイライト(FeS₂)の垂直分布とよく一致した。

3. MPGA および PGA 法による海洋堆積物中の K/Ti 比の検討

遠洋性海洋堆積物は堆積速度が極めて遅いため、わずか数十 cm 程度のコアでも氷期-間氷期サイクルを経験した堆積物を得ることができる。本報告では南太平洋から採取した堆積物(コア長30cm)を用いて、MPGA および PGA によって得られた元素分析値から陸源破屑物の供給源の寄与(K/Ti比)を求めた。K/Ti比はKが大陸地殻を構成する illite に多く含まれ、逆にTiは basalt のような塩基性岩に多く含まれることを利用している。すなわち大陸地殻物質の寄与が増加すると K/Ti 比は上昇する。この地球化学的指標が MPGA を用いても有意に得ることができるか標準参照物質を比較として検討を行った。その結果、堆積物、標準参照物質ともに MPGA は PGA と良い一致を示し、標準参照物質については保証値から求められた比の値と誤差の範囲で一致した。このことから MPGA 法を用いた多元素分析が従来手法と同様に適用できることを確認した。今後は、MPGA が分析を得意とする高マトリクス中の微量元素の定量を試み、地球化学的指標に適用する予定である。

Multi-element analysis of environmental samples by instrumental neutron activation analysis and multiple prompt gamma-ray analysis.

MATSUO, M., SHOZUGAWA, K., TOH, Y., MURAKAMI, Y., FURUTAKA, K., KIMURA, A., OSHIMA, M., KOIZUMI, M.

(愛媛大学農学部) 河野公栄

今日、環境汚染物質として数多くの化合物が知られているが、なかでも有機ハロゲン化合物は化学的に安定で生物に毒性影響を及ぼすことから注目され、環境中における分布、挙動及び生物における蓄積と毒性影響に関して多くの研究が行われている。特にヒトを含む野生生物に対する毒性影響が強く、長距離移動によって地球規模で汚染が拡大している有機ハロゲン化合物 12 種が残留性有機汚染物質(Persistent Organic Pollutants: POPs)として、ストックホルム条約(別称 POPs 条約、2001 年採択)でリストアップされ、国際的監視のもと製造・使用の禁止、排出の削減、さらにそれら 12 種の化合物を含む廃棄物の適正処理等を通して汚染の低減化がはかられている。近年の POPs 条約の動きとしては、2009 年に新たに有機フッ素化合物を含む 9 種類の化合物が規制対象に追加された。しかしながら、それら以外にこれまで未検討の有機ハロゲン化合物の環境残留も懸念される。

有機ハロゲン化合物は、環境中で安定、かつヒトをはじめ生物に毒性影響を及ぼすなど共通した性質を有することから、本研究はこのような有機ハロゲン化合物をいわゆる有機態ハロゲン(Extractable organic halogens: EOX)という総体としてとらえ、そのなかで個々の有機ハロゲン化合物の位置づけを行うとともに、未検討の有機ハロゲン化合物の検索のための手がかりを得ることを目的としている。

具体的な試料調製は、野生生物試料中の EOX を有機溶媒で抽出し、純水での洗浄及びゲル浸透クロマトグラフィーによって無機ハロゲン及び妨害物質を除去した後、日本原子力研究開発機構、東海研究開発センター研究用原子炉 JRR-3 及び JRR-4 を用い中性子放射化分析(NAA)を行った。INAA の分析条件は以下の通りである。試料調製法としては、有機溶媒によるソックスレー抽出後、無機ハロゲンを除去し、濃縮した後、ポリエチレン容器に入れ中性子照射を行った。照射条件は、中性子束 $5.4 \times 10^{13} \text{n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 、3 分間であり、照射後直ちに γ -ペクトロメトリーにより ^{38}Cl (1642, 2168 keV), ^{80}Br (616, 666 keV), ^{82}Br (619, 777 keV)及び ^{128}I (443 keV)を測定した。本分析操作による誤差は 5~11%である。個別化合物の測定に関しては、有機溶媒抽出液をフロリジルカラムクロマトグラフィーによる妨害物除去の後、GC/MS 及び GC/ECD による分析を行った。本分析法による誤差は 5%である。試料中の EOX 濃度は低レベルであるため、分析操作中の汚染には注意を要する。さらに NAA のための試料容器は、低バックグラウンドのものが望まれる。

Applications of neutron activation analysis in environmental chemistry. —Presence of extractable organohalogens (EOX) in wildlife.
KAWANO, M.

K107

古鉄中の微量元素から何がわかるか

(都市大工) ○平井昭司

「鉄は国家なり」の言葉があるように、鉄を制した国は偉大な文化あるいは偉大な権力を有することになる。人類が始めて鉄を道具として使用し、大きな帝国を築いたのは、今から約 4000 年前の西南アジアのアナトリア (現トルコ) 地方のヒッタイト人といわれている。それまでの利器としては石器・土器・青銅器であったが、鉄器を武器として利用することで今まで以上の大きな力を持ち、西南アジア一帯を治めた。その後は、鉄を生産する技術がシルクロードを通り、わが国にも伝来してきた。わが国においては、砂鉄を原料としたたたら製鉄法が新たに展開し、一例ではあるが世界でも優秀な刀剣、日本刀が作られるようになってきた。一方、ヨーロッパ諸国に伝来した製鉄法は、17, 18 世紀の産業革命とともに近代製鉄技術を生み出し、多量の鉄鋼を生産することで世界を制し始めてきた。その流れは、19 世紀のわが国にも強く影響を及ぼしてきた。

鉄の特質を顕著に表すのは、炭素含有量である。炭素濃度が 0.02% 以下であれば鉄、0.02% ~ 2.0% であれば鋼、2.0% 以上を鑄鉄と呼び、硬さも C 濃度が増すに連れて硬くなる性質を持つ。それゆえ、鉄器づくりにおいては、これらの性質をうまく生かせるように工夫を凝らす。前近代までの鉄器においては炭素以外に他の元素を混ぜて製作することはほとんどなされてこなかった。そのため、鉄器中の微量元素を分析することは、主に鉄器の純度を調べるのが目的であった。しかし、この不純物にも大事な情報が含まれている。すなわち、不純物元素の中には鉄原料のルーツが残されることになり、これらの情報から鉄原料の産地推定が可能となり、鉄の供給先や流通ものを知ることができ、当時の経済的・政治的・文化的勢力を知る上で大事な役割を担うことになる。

その役割を担える分析法のひとつとして中性子放射化分析法の存在がある。中性子放射化分析法の特長は、①少量 (数 10mg) の試料で、②直接 (化学分離をしない) 扱い、③同時に、④多元素を、⑤高感度、かつ⑥真度高く定量できることであるので、文化財に値するような古鉄の分析法として、本法がふさわしい分析法のひとつに位置づけられる。しかし、現在、残念ながらわが国において本法を充分にも活用できる施設が備わっていない。

われわれのグループは、古鉄を中性子放射化分析して鉄原料の産地推定が行える指標元素を見出してきた。その元素は、As と Sb である。As と Sb は地球化学的には親銅元素といわれ、鉄と親和性が高く、鉄原料 (鉄鉱石、砂鉄) を製錬しても鉄中には同じような割合で濃集する。その結果、As/Sb 濃度比を算出することで、鉄 (鉄器) と鉄原料の異動識別から鉄原料の産地推定を可能にすることができた。

また、製鉄遺跡や鍛冶遺跡からは排出されたスラグ (鉄滓) が多量に出土してくる。このスラグの分析では、Ti と V に着目して分析することにより、先の As と Sb と同様にスラグと鉄原料の間で Ti/V 濃度比が同一の挙動をとることから、産地推定が行えることを見出したとともに、スラグを排出した工程 (製錬過程か鍛冶過程) の区別をも行うことができた。

以上、鉄に特化した文化財試料の中性子放射化分析への応用を紹介したが、その活用となるといまだ不十分である。出土する遺物の数はいまだ増加の一步を辿り、新しい発見もなされているので、活用の機会が増えれば今後の更なる展開が期待される。

What can you know from trace elements in old iron?
HIRAI, S.

K108

分析受託機関における多重即発ガンマ線分析他

(株東レリサーチセンター¹、福井大学・附属国際原子力工学研究所²、(独)日本原子力研究開発機構³) ○須志田 一義¹、小島 徳久¹、谷口 舞¹、村上 幸弘²、大島 真澄³、藤 暢輔³、古高 和禎³、原 かおる³、原田 秀郎³、木村 敦³、金 政浩³、小泉 光生³、中村 詔司³

【はじめに】中性子放射化分析法は、教科書的にも高感度な元素分析法として認知されてきた。しかし、この分析法は一般的に比較的大型の原子炉施設を必要とし、核種や分析目的によっては複雑な抽出操作などの化学的前処理を要する。加えて、研究用原子炉は、閉鎖や一般利用の制限などが加わり、産業利用可能な原子炉施設は今や限られている。このようなことから、産業分野における本手法の利用は近年極度に減少している。一方、1988年以降、ICP質量分析法はめざましい発展を遂げ、今や超微量元素分析手法の代名詞にまでなっている。このような中、原子力機構は1999年に多重ガンマ線分析装置としてGEMINIを、2004年に多重即発ガンマ線分析装置としてSTELLAを開発し、多重ガンマ線分析法の実用化を進めている。東レリサーチセンターは、連携重点研究(2003～)やJSTとの共同研究(2007～2010)などを通じて多重即発ガンマ線分析法の実用化開発に参加し、ガンマ線データベース用の基礎データ取得に協力してきた。その結果を踏まえて、ここでは高感度かつ非破壊で、前処理が不要な元素定量分析法である同手法の可能性と、分析受託機関における役割・価値について、主として産業利用の立場から考えてみたい。

【実験と結果】試料は市販の1000 μg/mL標準溶液一定量をFEPフィルム上で乾燥させた後に折りたたんだものや樹脂ペレットや粉末試料をそのままFEPフィルムにくるんだものを用意した。これらをFEPフィルム製の試料マウントに入れて、PTFE製の試料ホルダに取り付けた。これをオートサンプラーにセットして、中性子束 $\sim 2 \times 10^7$ n/cm²・sで照射し、30分間～1時間測定した。NIST SRM 1632a (Bituminous Coal) 200mgに標準溶液でCl 1000 μgを添加し、STELLAで測定して得られた塩素の二次元スペクトルを図1に示す。また、図2にClに着目した一次元スペクトルを示す。バックグラウンドの評価が極めて重要であるが、定量下限値としては10 μg/gと見積もられた。他の元素についても、大略的に、サブppmから数10ppmの定量下限値が得られている。本手法は理想的なバルク分析法であり、Clの上記定量下限値などは産業利用において十分有効であると考えられる。

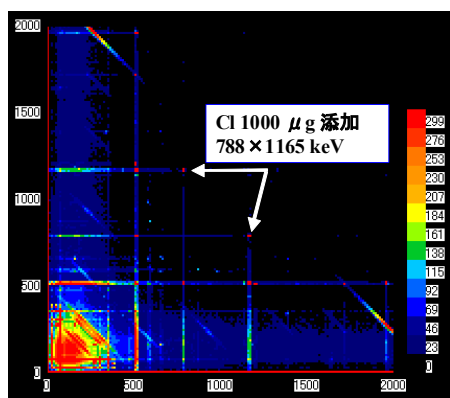


図1. Clの多重即発ガンマ線(二次元)スペクトル

Cl(塩素)の定量下限値 : 10 μg/g

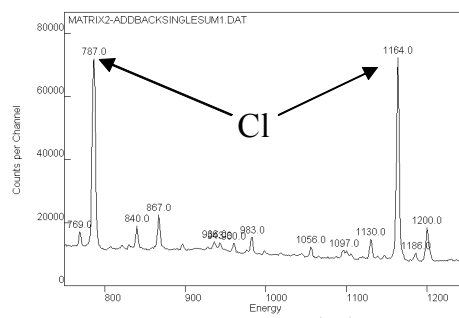


図2. Clの一次元スペクトル

A value of multiple prompt gamma-ray analysis in an integrated analytical company SUSHIDA, K., KOJIMA, N., TANIGUCHI M., MURAKAMI, Y., OSHIMA, M., TOH, Y., FURUTAKA, K., HARA, K., HARADA, H., KIMURA, A., KIN, T., KOIZUMI, M., NAKAMURA, S.,

K109

住重試験検査(株)における受託放射化分析の依頼状況と今後の動向

(住重試験検査) ○永野章

【はじめに】住重試験検査(株)は、愛媛県西条市の住友重機械工業(株) (SHI) 愛媛製造所内に立地しており、'79年にSHIの100%出資の子会社として営業を開始した。

現在、①非破壊検査事業、②エンジニアリング事業、③放射線利用技術事業の3つの主要事業を柱に総合エンジニアリングサービス会社として顧客サービスを展開している。今回は放射線利用技術事業で行っているサービスの一つである、放射化分析サービス(荷電粒子・中性子放射化分析)の状況と今後の動向について報告する。

【荷電粒子放射化分析】荷電粒子放射化分析(CPAA)は、分析対象物に加速器で加速した荷電粒子を照射し、生じた放射能の種類と強度から目的元素の定性・定量を行う。この時の分析目的元素は主に軽元素(ホウ素、炭素、窒素、酸素)で、生じるRIは短半減期であり β^+ の消滅 γ 線の計測を行う。通常、母材も放射化するため、ほとんどの場合で放射化学的手法を用いて目的RIを分離する。

当社では'80年代の後半より当社保有の小型サイクロトロンを用いてCPAA受託分析を開始し、この約20年間に3,657試料を分析した。分析試料の種類は時期によって傾向が異なっており、以下に時期毎の傾向を述べる。

(1)初期(～'96年)： 試料はそのほとんどがSiやGaAsといった半導体試料であり、半導体製造開発関連の依頼で一度に多数の試料の依頼があることが多かった。ただ、一般機器分析技術や半導体製造技術の高度化と共に依頼数は減少していき、社内標準試料の値付けなど一回に数試料の依頼へと徐々に移行していった。

(2)中期('97～'02年)： 鉄鋼・非鉄材料などの半導体以外の金属材料の依頼が増えるが、半導体同様、製造方法などがある程度確立すると減少した。

(3)現在('03年～)： 一部の半導体材料の品質検査にCPAAが採用され、まとまった数の依頼があるようになった。それ以外では光学材料や非鉄材料の依頼が増え、半導体関連でもLSIではなく太陽電池向けと見られる分析依頼が増えている。

【中性子放射化分析】中性子放射化分析(NAA)の受託分析を、'08年よりJRR-3を利用して開始した。今年度までにすでに3000試料を越える分析を実施している。試料の種類は主に大気環境試料で、K0法で定量を行っている。また、JRR-3ではNAA以外に即発 γ 線分析の受託分析も実施している。

【今後の動向】CPAAでは、今後もしばらくは半導体中心とした分析依頼が見込まれ、その時々々の時勢を反映した依頼があると思われる。ただし、基本的には社内標準物質の値付けや一般機器分析方法の精度確認といった目的で利用されるため依頼数は爆発的には増えず、年間の依頼数は300-400試料で推移すると予想される。NAAは環境試料を中心に需要が見込まれるが、マシンタイムの制約があるため他の一般機器分析へと依頼が流れることが予想される。

Current request situation of contract activation analysis service in S.H.I. Examination & Inspection Ltd. and trend in the future
NAGANO, A.

K110

京都大学原子炉実験所における放射化分析実験の現状

(京大炉¹⁾ (京大院工²⁾ ○高宮幸一¹、瀧本真己²、関本俊¹、奥村良¹、
中野幸広¹、柴田誠一¹

【はじめに】京都大学原子炉実験所は京都大学研究用原子炉 (KUR)、臨界集合体実験装置、電子線型加速器といった実験施設を有し、放射化学、原子核工学、核物理、医学など様々な分野の実験研究が行われてきた。これらの施設は共同利用として全国の大学を中心とした研究者に利用されており、特に KUR を用いた放射化分析研究は多くの共同利用実験者に支えられ、京大炉の共同利用における中心的な役割を果たしている。この KUR は 2006 年 2 月に燃料の低濃縮化のために一旦運転を休止し、2010 年 5 月に低濃縮燃料を用いて運転が再開され、同年 6 月から共同利用実験が再開された。KUR の再開後においては、休止前まで行われてきた放射化分析実験を継続するだけでなく、より高度な利用体制を構築することを目的とし、休止期間中に既存の施設の改修や新たな実験装置の導入を行った。

【施設・設備】既存の施設の改修としては、圧気輸送管照射設備の制御システムの全面改修を行うことでより安全で利用のしやすい中性子照射を可能とし、オートサンプルチェンジャーを含むガンマ線分析装置の整備および制御システムの改修を行うことで、ガンマ線測定の利便性の向上などを行った。その他のホットラボの安全監視システムについても全面的な改修を行い、実験者が安全に実験を行うことができる環境を整備した。新たな実験装置としては、原子力基礎基盤戦略研究イニシアティブに採択された課題「京大炉 (KUR) 及びホットラボの利用高度化に関する研究」によって、即発ガンマ線分析 (PGA) 装置および短寿命核種測定システムの導入を行った。PGA 装置は世界一の性能を誇るスーパーミラー中性子導管に接続され、中性子ビーム強度は高くないがバックグラウンドの低い測定環境における精密測定が期待される。短寿命核種測定システムは、Ge 半導体検出器と井戸型 NaI 検出器からなるコンプトンサプレッション機能を有するガンマ線スペクトロメトリ装置と照射試料の迅速搬送システムを組み合わせた装置で、圧気輸送管照射設備での中性子照射後短時間での S/N の高い測定が期待される。現在、これらの装置を使用した共同利用プロジェクト研究が行われており、様々なユーザーの意見を取り入れながら、より高度な放射化分析研究の場を提供していくことを目標としている。

【教育実習】原子力人材育成プログラム事業 (原子力総合技術プログラム) のもとに、2010 年度より KUR を利用した放射化分析実験の実習プログラムを開始する。この実習プログラムは全国の大学院生を対象として行い、実際に原子炉を用いた中性子放射化分析実験を体験することにより、中性子放射化分析実験の手法や特徴などについて学ぶとともに、放射性物質の製造、取り扱い、放射線測定といった放射化学の基礎的な知識や技術も習得することを目的としている。また、この実習プログラムを通じて放射化分析研究の裾野を広げ、多くの研究分野への適用拡大を目指している。

【将来計画】日本学術会議による提言「学術の大型施設計画・大規模研究計画のマスタープラン」において、京大炉の提案課題「複合原子力科学の有効利用に向けた先導的研究の推進」が採択され、これを将来計画の大きな柱として京大炉の将来計画の検討が進められている。本計画において放射化分析研究が中心的研究課題のひとつとしての役割を担い、京大炉におけるより高度な放射化分析研究が推進されるよう検討を行っている。

Current Status of Activation Analysis Experiments in KURRI

TAKAMIYA, K., TAKIMOTO, M., SEKIMOTO, S., OKUMURA, R., NAKANO, U., SHIBATA, S.

JRR-3 と J-PARC における MPGA 開発

(原子力機構¹、福井大・国際原子力工²) ○藤 暢輔¹、古高和禎¹、原かおる¹、原田秀郎¹、木村 敦¹、金 政浩¹、北谷文人¹、小泉光生¹、中村詔司¹、大島真澄¹、村上幸弘²

【はじめに】 即発ガンマ線分析 (PGA) が 1 台のガンマ線検出器を用いてシングルス測定によって定量を行うのに対し、多重即発ガンマ線分析 (MPGA) では複数のガンマ線検出器を用いた同時計数測定を行い、エネルギー軸を 2 本持つ 2 次元ガンマ線スペクトルを解析する事により定量を行なう。一般的に、PGA に比べて MPGA は高いシグナル・ノイズ比 (S/N) が得られ、2 つのガンマ線の同時計数を用いるためにピークの同定が容易であり、妨害元素等の影響が少ない (もしくは評価が容易) 等の特長を持つ。しかし、2 本以上のガンマ線を同時に検出するため、高い検出効率を持つガンマ線検出装置が必要となる他、そのピーク・トータル比、中性子遮蔽能、データ収集系等も高い性能が求められる。本発表においては MPGA の現状として JRR-3 におけるこれまでの研究開発を述べ、将来計画として J-PARC における展望を述べる。

【JRR-3】 日本原子力研究開発機構 3 号炉の中性子ガイドホール C-2-3-2 ラインに MPGA 装置を開発してきた。現在稼働している検出器は 4 分割型となっているクローバー型 Ge 検出器が 8 台とコンプトンサプレッサーとして用いる BGO 検出器が Ge 検出器の周囲に配置されている。ビームラインの中性子遮蔽材には同位体濃縮された⁶LiF の焼結タイルを用いており、測定位置の直前までスーパーミラーガイドが設置されている。MPGA の検出器はその性質からある程度試料に近接して設置する必要がある事と偶発同時計数を調整するために中性子強度を減衰させるアッテネータも備えている。中性子ビームサイズは横 2cm 縦 3cm 程度であり、最大の試料サイズも同程度となっている。試料はテフロン製の専用試料ホルダーにセットし、最大 180 個の試料まで、オートサンプルチェンジャーを用いた自動測定が可能となっている。これまで農産物、地球・宇宙、環境、工業製品等の試料の測定が行われてきた。JRR-3 における MPGA の研究開発の現状及び水素を大量に含む試料でのバックグラウンドの低減効果 (S/N の改善)、同手法におけるガンマ線スペクトル上での元素の同定等について報告する。

【J-PARC】 物質・生命科学実験施設 (MLF) では、加速器からのパルス陽子ビームにより、高強度のパルス中性子が得られる。多くの原子核は熱外中性子エネルギー領域に固有の共鳴を持つため、飛行時間法 (TOF) によってパルス中性子のエネルギーを測定し、中性子エネルギー毎の即発ガンマ線スペクトルを解析する事により S/N を改善する事が出来る。この TOF と MPGA を組み合わせた分析法の開発を計画している。J-PARC における研究開発の概要と期待される効果等を紹介する。



図 1 JRR-3 に設置された MPGA 装置
クローバー型検出器 8 台及び BGO 検出器から構成される。右側が炉心、左側がビームストップ側。

Development of MPGA in JRR-3 and J-PARC

TOH, Y., FURUTAKA, K., HARA, K., HARADA, H., KIMURA, A., KIN, T., KITATANI, F., KOIZUMI, M., NAKAMURA, S., OSHIMA M., MURAKAMI Y.

【はじめに】中性子即発 γ 線分析 (PGA) あるいは中性子放射化分析(NAA)など中性子を利用した元素 (同位体) 分析法は、非破壊多元素同時分析が可能であるという特徴を有し、各種材料中不純物の分析など産学官の幅広い分野において中性子利用を図る上で重要である。原子力機構・原子力科学研究所では、所内に設置された研究炉 JRR-3、JRR-4 の施設供用制度を通じて広く産官学の外部利用者に中性子利用していただいている。平成 18 年度からは、文部科学省委託事業「中性子利用技術移転推進プログラム (通称、トライアルユース)」が実施され、民間企業等の中性子利用に馴染みの薄い民間の方々を対象とし、課題毎に 1 名の中性子利用の専門家を配しての技術指導、ガラスバッジの手配などの事務手続きを行い、中性子産業利用の拡大に大きな寄与があった (<http://www.rada.or.jp/Neutron/index.html>)。放射化分析に係る設備については、残念ながらトライアルユース制度の支援対象外であったが、平成 21 度から文部科学省・先端研究施設共用促進事業「研究用原子炉 JRR-3 の中性子利用による施設共用促進」(先端研究施設共用促進事業については、以下のホームページを参照のこと <http://kyoyonavi.mext.go.jp/>) に基づき、JRR-3 に設置された PGA も含む 17 台の中性子ビーム実験装置に加え放射化分析用照射設備 (PN-3) の支援を行うこととなった。本講演では、トライアルユースによる PGA の産業利用促進活動を紹介するとともに、新たに開始された共用促進事業を契機とした NAA も含めた JRR-3 を中心とした利用促進活動について紹介を行う。

【トライアルユース】トライアルユースにおける中性子利用分析支援においては JRR-3 即発 γ 線分析装置が支援対象となり、初年度の平成 18 年度においては、15 件の課題応募があった。初年度においては最も多い応募課題数であり当制度の呼び水の役目を果たした。また、本制度を通じて、導入以前にはほとんどなかった PGA の民間利用について延べ 36 課題の応募があり、さらにトライアルユース参加企業である住重試験検査株式会社では、平成 20 年度に本格的な中性子放射化分析サービスを開始するに至っている。

【JRR-3 共用促進事業】平成 21 年度中において、本事業予算を用いて、原子力科学研究所内の研究炉実験管理棟内に JRR-3 の施設供用利用者のための利用者窓口と利用者控室を整備した。平成 22 年度においては、施設共用技術指導員や共用促進リエゾンを配置し、利用者支援体制の充実と、原子力機構内で産学連携部、研究炉部加速器管理部、量子ビーム応用研究部門に跨っていた利用者窓口と利用者支援の窓口を一本化する統一窓口 (JRR-3 ユーザーズオフィス) を整備し、施設共用の効率化、利用者への利便性向上、情報発信機能の充実を目指している

(写真 1)。



Promotion of utilization for neutron activation analysis at JAEA
MATSUE, H.

中性子放射化分析には原子炉中性子を利用するのが一般的であるが、研究用原子炉を取り囲む環境は決して良いとは言えず、特に欧米では悪化の一途をたどっている様に見える。日本においても長期的に見れば同様の傾向が伺える。幸い、京都大学原子炉実験所の原子炉の運転がこの5月末から再開し、今後少なくとも6年は継続的に運転される予定であり、更にそれを延長することも大いに望まれる。一方、日本原子力研究開発機構の研究用原子炉のうち中性子放射化分析の実施にとって重要な JRR-3, JRR4 は定常的に運転されており、当面、最悪の事態を迎えることはなさそうに見受けられる。しかし、昨年夏以降今年の春先まで、日本で中性子放射化分析に利用出来る原子炉はすべて運転を停止し、大きな影響を受けたことは記憶に新しい。

目をアジアに向けると、多くの国々で研究用原子炉が稼働している。各国によって運転状況に差があるものの、放射化分析への利用は共通しており、また、その利用状況も総じて活発である。研究用原子炉を利用した放射化分析を共通課題として、こうしたアジアの国々と連携する試みが過去20年近く続いている。特に2000年から始められた「アジア原子力協力フォーラム」(Forum for Nuclear Cooperation in Asia; FNCA)」では研究用原子炉の利用として、中性子放射化分析が主要プロジェクトの一つに据えられた。FNCA の元での中性子放射化分析プロジェクト（以下 FNCA/INAA プロジェクトと略記する）は2000年の発足当初は8ヶ国でスタートしたが、現在では FNCA 参加国すべての10ヶ国で実施出来るまでに拡大してきた。このフォーラムは日本の文科省と内閣府が所管する活動であることから、FNCA/NAA プロジェクトにおいても日本の貢献が最も大きい。

FNCA/NAA プロジェクトはある年限（通常3年）を設定して、特定のテーマを掲げて活動を行っており、2010年度は3期目の最終年度にあたる。これまですべての参加国が共通のテーマの元で活動を行ってきたが、第3期では3つのサブテーマ（地球化学的試料の分析による鉱物探査、食品分析による食の安全評価、沿岸海洋堆積物の分析による環境評価）を設定し、国の事情に添った活動が出来るように配慮されている。それぞれのサブテーマはオーストラリア、韓国、日本が中心になって実施されている。

現在の FNCA の活動の主体は参加国持ち回りで開催される年1回のワークショップであるが、実質的な活動はそれぞれの国に閉じた状態にとどまっている。将来的には参加国を横断するネットワークを形成することは大いに望まれるところで、例えば昨年経験したような非常事態にも対応出来るような方向に展開していければと考えている。こうしたネットワーク形成は日本の放射化分析の維持、発展にとって中・長期的には必須の選択肢になる可能性もあり、その場合、FNCA という枠組みがなくても持続する組織化が必要とされる。FNCA/NAA プロジェクトを基盤としたこうしたネットワークが、放射化分析の分野だけでなく、今後の日本放射化学会が主体となって実施することが期待される APSORC の運営や、核・放射化学のアジアでの連携強化に対しても大きく下支えするものと確信する。

Networking of neutron activation analysis people in Asia-Australia.
EBIHARA, M.

現代の医療において、画像診断の重要性は一段と増している。中でも核医学が担う機能・代謝診断は、疾患の早期発見、治療方針の決定、治療効果の評価、再発のスクリーニングに用いられている。悪性腫瘍診断では、 ^{18}F FDG-PET は年間 40 万件近く行われている。認知症の診断には脳血流 SPECT が行われている。狭心症・心筋梗塞の診断、心拍出量の評価、腎機能、呼吸機能（肺血流、肺換気）、消化管機能（ぜん動運動）、甲状腺・副甲状腺・副腎などの内分泌機能、唾液腺機能、消化管出血、骨代謝検査、がんの骨転移などの検査が行われている。

トレーサを標識するための RI は、単光子放出核種 ($^{99\text{m}}\text{Tc}$ 、 ^{123}I 、 ^{201}Tl 、 ^{111}In 、 ^{133}Xe 、 ^{68}Ga など) と陽電子放出核種 (^{18}F 、 ^{15}O 、 ^{13}N 、 ^{11}C など) に大別される。前者を用いた核医学検査は全国の約 1000 医療機関（市民病院など地域の中核病院）で行われており、後者を用いた PET 検査は全国の約 200 医療機関で行われている。使用頻度の高い RI について現状と課題をまとめる。

1. $^{99\text{m}}\text{Tc}$

医療機関は ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ジェネレータを購入し、必要に応じて適時標識する。 ^{99}Mo は国外の原子炉で製造され、空輸されて製薬企業から国内の医療機関に供給される。数年前から、カナダ、オランダの原子炉からの供給が不安定になり、国内では検査が十分行われない状況が続いている。本年度の Society of Nuclear Medicine Annual Meeting (Salt Lake City) では加速器による ^{99}Mo の合成に成功した報告があり、極めて注目されている。濃縮した ^{100}Mo (1g で 10 万円) をプロトンで照射し、(p, 2n) 反応で直接 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ を生成する。プロトンの加速エネルギーは 19MeV、電流値は $50\ \mu\text{A}$ 以下。6 時間の照射で 1.4TBq の収量を得、1 検査 740MBq として 1900 人の検査分に相当する $^{99\text{m}}\text{Tc}$ を生成可能。医療機関への輸送時間を考慮すると数百件分に相当する。現在の核医学にとって最大の危機的状況を打破するためには、国内での安定供給が必須である。原子炉で効率よく ^{99}Mo を製造するには高濃縮ウランが必要になるが、国際的な規制のため高濃縮ウランの利用は制限されている。日本では原子炉で低濃縮ウランの核分裂を利用して ^{99}Mo を製造することはできるが、核分裂生成物から ^{99}Mo を抽出することが極めて困難かつプルトニウムなどの廃棄が問題になる。

2. ^{124}I

これまで用いられてきた陽電子放出核種は物理的半減期が短いために数時間の追跡しかできなかった。生体機能高分子（ペプチド、核酸、糖鎖）の動態解析には長時間追跡可能な（物理的半減期が長い、標識が容易）な核種が必要になる。また、 ^{48}Ca 、 ^{52}Fe 、 ^{62}Zn など生理機能に直結した金属元素の生体内動態研究には、固体ターゲットシステム、精製技術、標識技術の発展が待たれている。

組織に特異的集積を示すリガンドを放射性核種で標識し、これを体内に投与することにより抗組織効果を狙う核医学治療は、アイソトープ治療、アイソトープ内用療法、内照射療法、targeted radiotherapy などと呼称される。そのうち、腫瘍へのターゲティングに腫瘍関連抗原に対するモノクローナル抗体を用いた手法は、放射免疫療法と呼ばれる。昨今分子標的治療という言葉が用いられるようになって久しいが、内用療法は、標的細胞の持つ機能・構造を利用する意味で、正しく分子標的治療に相当するものである。

国内では、甲状腺分化癌（乳頭癌・濾胞癌）・甲状腺機能亢進症に対する¹³¹I治療、B細胞性悪性リンパ腫に対する⁹⁰Y標識抗CD20抗体（ゼヴァリン®）、骨転移性疼痛に対する⁸⁹Sr塩化ストロンチウム（メタストロン®）が保険診療として行われているのに加え、悪性神経内分泌腫瘍に対する¹³¹I-MIBG内照射療法が保険外診療として全国4施設で実行されている。

これらはすべてβ線を用いたものである。β線の組織内有効飛程は数mmから1cm程度であるが、化学療法と異なり、腫瘍組織内の一部に集積したアイソトープがその飛程内の細胞を照射することにより、各細胞が複数のβ線照射を受ける（cross-fire効果）ことに加え、必ずしもすべての細胞に放射性医薬品が分布する必要がないメリットを有する。また、局所療法である外照射とは異なり全身療法である。しかし、β線のRBE（生物学的効果比）は低く、RBEの高いα線、オーグマー電子の応用が古くから検討されており、特に近年α線の臨床応用への期待が高まっているところである。

さて、放射性医薬品の性質として対外計測により画像化が可能であることが、非放射性の一般医薬品に対する大きなメリットである。近年、γ線、ポジトロンによる核医学画像とX線CTやMRIとの融合画像（SPECT/CT、PET/CT、PET/MRI）の意義は高まるばかりであり、内用療法においても病巣の視覚化が可能であることの意味は大きい。つまり、経時的画像化により、病巣集積視覚化・定量、体内動態観察、効果予測・効果判定、有害事象発現予測などが、治療用薬剤と同一かきわめて類似した放射性医薬品（⁹⁰Yのような純β線核種による治療では、化学的に類似な¹¹¹Inを用いて画像化する）により可能である。内用療法のこのような性質を捉えて、targeting confirmative therapy (TCT)という概念を提唱している。

一方で、国内法規では、¹³¹Iのような高エネルギーγ線放出を伴う治療用核種による内用療法では、公衆の放射線防御の観点から内用療法専用病室（アイソトープ病室）への隔離入院が必須である。この放射線管理は我々にとって煩雑であるだけでなく、患者に非常に大きなストレスを与える。それ以上に問題なのは、国内の内用療法病床数が絶対的に不足しており、¹³¹I製剤の新規導入が著しく困難になっていることである。ゼヴァリン、メタストロンが成功している理由の一つは、これらが純β線放出核種による製剤であったことによると思う。したがって、今後新規の治療用放射性医薬品を開発するにあたっては、治療時に放射線管理上の対応がより容易であるγ線非放出核種あるいはγ線放出を伴う場合には低エネルギーである核種やγ線放出割合の少ない核種（内用療法には大量投与されるため、放出割合の低さは画像化の妨げにはならないであろう）を主にすべきであると考えられる。γ線非放出核種である場合は、⁹⁰Yに対する¹¹¹Inのような相同性核種があることが、上記の画像化による内用療法の利点をフルに活用するために重要であろう。

【はじめに】薬学領域においては従来から ^3H , ^{14}C , ^{32}P , ^{35}S 等の標識化合物を用いたトレーサ法が薬物動態及び代謝等の測定や生化学の分野で広く利用されてきたが、近年その利用者は減少しつつある。一方、 ^{11}C , ^{18}F , ^{124}I 等のポジトロン核種を用いる PET イメージングは、創薬の前臨床段階から治験に至る一連のプロセスにおける重要な基盤技術として注目を集めており、本法をうまく活用することにより、新薬開発に要する期間の短縮、コストの軽減化がはかれるものと期待されている。本稿では創薬における重要な基盤支援技術としての PET イメージングに焦点を当て、その現状と今後の展望について私見を述べることとする。

【薬物動態測定への応用】新薬の候補化合物をポジトロン核種で標識し、極少量をヒトに投与して、候補化合物の吸収・分布・代謝・排泄等の過程を直接画像として得ることが可能である。この方法はマイクロドージング試験と呼ばれており、既に我が国においても本法を適用する際のガイドラインが作成されている。本法は従来の方法と異なり、投与量が微量であることから安全性試験が大幅に簡略化できるとともに、血中動態曲線からの推定値で求めていた分布情報が直接得られることから、治験の前段階におけるスクリーニング法として有力な手法となるものと考えられる。今後の重要な課題としては、 ^{11}C 等での標識技術の更なる開発が挙げられる。同時にトレーサ量の動態と薬理作用発現量における動態との間の関連性について理論的及び実験的な検証が必要であると考えられる。

【薬物と標的分子との相互作用の測定】新薬候補化合物の多くは、受容体や酵素等の標的分子を対象としたものが多い。既知あるいは新規に開発される標的分子に選択的な高親和性 RI プロブを用いることにより、候補化合物と標的分子との相互作用（受容体占有率、酵素阻害率、標的分子との結合-解離速度等）を測定することが出来る。受容体占有率と薬理作用の発現との関連を予め動物実験で求めておけば、ヒトにおける受容体占有率の測定値から、治験段階における用量設定等に有用な情報が得られる。また標的分子との結合-解離速度の測定値から、投与スケジュールの設定を最適化することも可能である。本法は既知のプロブを活用できる場合にはあまり問題はないが、新規の選択的な RI プロブの開発が必要な場合には多くの問題点を克服する必要がある。

【薬効の評価】創薬の領域で最も期待されているのが PET イメージングによる薬効の評価であり、そのために広義の意味でのバイオマーカーの探索が進められている。製薬企業においては、新薬の候補化合物の開発と共に PET 用プロブの開発を同時に開始しているケースもある。PET イメージングにより病態及び薬効とを客観的指標として捉えることが出来れば、治療効果の判定はもとより適切な治療戦略の展開につなげることができる。認知症や糖尿病等におけるバイオマーカーの開発の重要性は広く認識されているが、極めて難しい課題でもある。

【おわりに】PET イメージングにおける新規バイオマーカーの探索・開発は創薬の分野に留まらず、予防医学の観点からみても重要な課題である。その開発に際しては広く学際的な取り組みが必要とされる。また単にポジトロン核種のみならず、 ^3H , ^{14}C 等を併用することが開発の効率化に大きく寄与するものと思われる。

K204

アルファ放射体を用いた転移性骨腫瘍の治療 —核種の違いによる治療効果への影響検討—

(金沢大保健学系¹、東北大金研²、東北大金研大洗セ³、大阪大院理⁴、金沢大物質化学系⁵) ○鷲山幸信¹、山村朝雄²、佐藤伊佐務²、三頭聰明³、高橋成人⁴、篠原厚⁴、横山明彦⁵、天野良平¹

アルファ粒子は、生体組織中で短飛程且つ高 LET という特徴を持つことから核医学領域において癌治療への応用が期待されている。特に転移性骨腫瘍の治療では、 $^{223}\text{RaCl}_2$ を用いた第 3 相臨床試験が世界各国で開始されている。この臨床試験では既に前立腺がん由来の骨転移の患者に対して $^{223}\text{RaCl}_2$ による延命効果が示されているおり、臨床応用が期待されている。 ^{223}Ra ($T_{1/2} = 11.435 \text{ day}$) は ^{206}Pb に至るまで 4 回 α 壊変を行い(Fig.)、全体で 26.4 MeV のエネルギーを標的組織に対して照射が可能である。

我々これまでに ^{223}Ra の親核種であるアルファ放射体 ^{227}Th ($T_{1/2} = 18.72 \text{ day}$) に着目し、その標識化合物 $^{227}\text{Th-EDTMP}$ が転移性骨腫瘍の治療薬となる可能性を示してきた。 ^{227}Th は娘核種の ^{223}Ra と半減期が近いため、 ^{223}Ra を分離精製した ^{227}Th を利用すると、投与時の被ばくを軽減できる可能性を持つ。

一方、 ^{230}U ($T_{1/2} = 20.8 \text{ day}$) を親核種とする壊変系列は、 ^{230}U をジェネレーターとして利用し、娘核種 ^{226}Th ($T_{1/2} = 31 \text{ min}$) およびその後 ^{210}Pb ($T_{1/2} = 22.3 \text{ y}$) に至るまで 4 回 α 壊変を行い(Fig.)、全体で 27.7 MeV のエネルギーを標的組織に対して照射が可能である。

骨転移の治療では、転移した腫瘍に由来する異常に亢進した骨代謝を標的とし、骨に特異的に集積する放射性薬剤 (アルカリ土類金属、ビスフォスフォネート) を利用する。その際に、半減期や標的組織に照射される α 線の線量、投与パターンが治療に及ぼす影響は大きい。

本研究ではラット乳がん細胞 MRMT-1 をラットの脛骨骨髓内に移植し疑似的転移性骨腫瘍モデルを作成し、半減期や投与される線量のパターンが全く異なる 3 つのアルファ放射体 ^{227}Th 、 ^{223}Ra 、 ^{226}Th を投与して骨転移の治療を行った。討論会では ^{227}Th 、 ^{223}Ra 、 ^{226}Th が治療に及ぼす影響について、半減期や線量の観点から検討する。

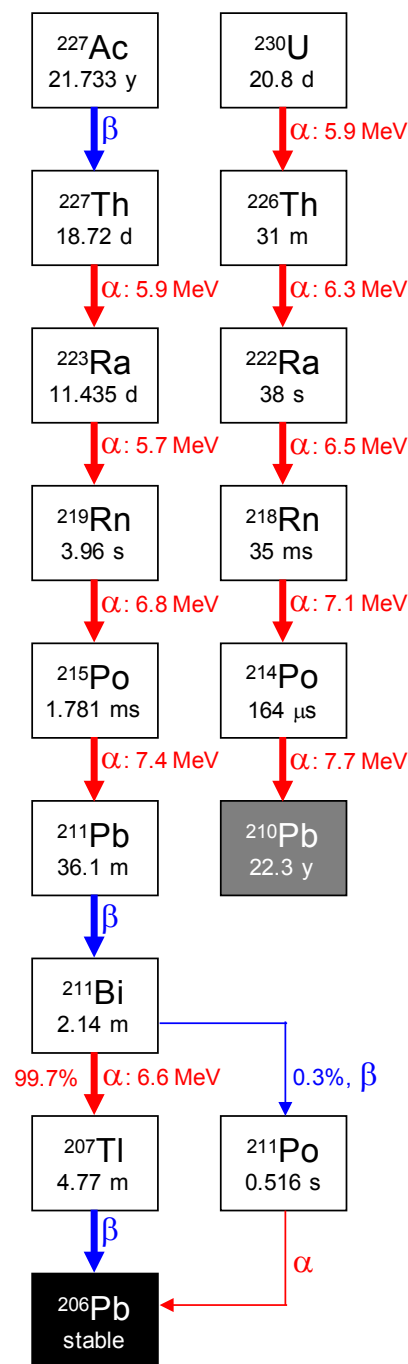


Fig. Decay chain of ^{227}Ac and ^{230}U

Therapeutic effects for bone metastases using α -emitting radionuclides, ^{227}Th , ^{226}Th , ^{223}Ra in rats
WASHIYAMA, K., YAMAMURA, T., SATOU, I., MITSUGASHIRA, T., TAKAHASHI, N., SHINOHARA, A., YOKOYAMA, A., AMANO, R.

(京都大学大学院理学研究科) ○谷森 達

多様な RI から放射されるガンマ線をイメージングするには、単ガンマ線放射または陽電子消滅に関係無く、個々のガンマ線の到来方向を求めることが原理的に必要であり、これが実現すれば広いエネルギー範囲で人間の視野と同程度の広視野ガンマ線イメージングが実現できる。それを実現できると考えられているのがコンプトンカメラ (CC) であり、現在 CC の医療イメージング応用の基礎開発が世界で進められている。我々は従来の CC では不可能だったコンプトン散乱電子の方向をガス散乱体を用いて 3 次元検出することで、従来の CC 以上の感度および画質が得られる Electron Tracking Compton Camera (ETCC) を初めて開発した。この ETCC は大半の RI からの単ガンマ線および消滅ガンマ線、さらには高エネルギー粒子反応によるガンマ線もイメージング可能であり、核医学、分子イメージング、さらには粒子線治療のビーム同期イメージングなど幅広い医療応用を目指している。特に CC で初めて可能となる複数核種の同時イメージングや、300keV 以上の多様な高エネルギーガンマ線放射 RI のイメージング、粒子線治療から放射される 1MeV 以上の連続スペクトル・ガンマ線イメージングなどの開発を行っている。すでに動物用小型 ETCC、人体用大型 ETCC 試作器を製作、位置分解能改良と画像ソフトの改善により人体 PET 同等の画質を実現した。特に動物ではマウスから中型動物であるウサギまで同じ装置での撮像実験を実施し、異核種同時計測、長寿命核種による抗体・酵素反応撮像、高エネルギー核種撮像という PET では不可能な分子マーカーの撮像試験を行った。例えば F-18-FDG、I-131-MIBG という認証薬の同時イメージングを PC12, MRMT-1 と異なる腫瘍を移植したマウスに行い、I-131-MIBG の選択的集積の観測から PC12 を同定した。これは複数分子マーカー同時イメージングによる腫瘍種の弁別と、診断能の向上の可能性を示した。さらに放射化された Au-198-金ナノ粒子(411keV) のラットによるイメージング。また 500KeV 以上の高エネルギー RI、Zn-65 を用い、腫瘍への集積が議論されているポルフィリンに Zn-65 を導入した Zn-65-Porphyrin の画像化に成功した。さらに昨年からはナノ粒子によるドラッグデリバリーの開発へのイメージング応用を積極的に行っている。また RCNP のサイクロトロンを用いてビーム治療の同期イメージング実験でも結果が出てきた。このように ETCC は PET, SPECT では画像化不可能な多くの RI のイメージングに成功し、従来の核医学、分子イメージングを大きく超えた新しい医療応用の可能性を示している。さらに最近 ETCC の特徴を生かし、一方向からの観測でも画像処理によってかなり鮮明な 3D イメージングにも成功し、今までは不可能なガンマ線イメージングの新しい分野への医療、特に臨床面での応用の可能性が出てきた。このような ETCC による最新の成果を報告し、多様な RI を用いた新規分子マーカーの開発の促進を提案していきたい。

New Molecular Imaging approach using Electron Tracking Compton Gamma Ray with Possible Application of new various Radio Isotopes
TANIMORI, T.¹

複数分子同時イメージング装置の開発の現状と新規放射性医薬品の開発：
抗体やペプチドを用いた放射性医薬品での複数分子同時イメージング
(岡山大院医歯薬¹、理研 CMIS²) ○榎本秀一^{1,2}

「複数分子同時イメージング法」とは、ヒトや動植物体内における分子・細胞レベルの機能変化や代謝反応過程を、生体を傷つけることなく定量的な画像情報として解析する「分子イメージング法」を発展させた革新的な手法であり、複数の関連因子の情報を同時に取得して解析することにより、基礎科学研究や高度な診断情報の取得を可能にする技術である。

生命科学研究のトレンドは、生体内の分子機能解析へとシフトし、がんや生活習慣病、脳神経疾患などを含む種々の疾患の発症機序や病態も、分子・細胞レベルで解明が進められている。これら多くの疾患の発症機序や病態は複数の遺伝因子と環境因子が複合的に関与した多因子疾患である。一方、移植再生医療における歩留まりのモニタリングにおいて、分子イメージング技術の導入が検討されており、複合的な生命現象をリアルタイムで可視化する技術が求められている。我々は、それら複数の因子が関与する反応過程のそれぞれを特異的に観察することのできる複数種の分子プローブを同時に投与して画像解析する「複数分子同時イメージング」の実現により、相乗的に増加する情報量を効果的に利用することで、飛躍的に高度な診断情報の取得を可能にすることを提案した。

我々は、複数分子同時イメージングを実現する新しい分子イメージング装置として、極めて優れたエネルギー分解能を有する Ge 半導体放射線検出器を用いたコンプトンカメラ「GREI」開発を行い、2007 年度より、厚生労働省医療機器開発推進事業と NEDO 分子イメージング機器研究開発プロジェクトに採択され、GREI を用いて世界で初めて複数分子同時リアルタイムイメージングに成功した。

コンプトンカメラによる複数分子同時イメージング装置開発と両輪を成すのが新規放射性薬剤の創薬であり、複数分子の利用を念頭に置いた新しいコンセプトの分子プローブ開発を行うことで、複数分子同時イメージングの有用性を明らかにできる。分子プローブ開発は装置開発と同時並行的に進める必要があるが、開発途上の装置で分子プローブの機能評価を十分行うのは容易ではない。そこで、既存分子イメージング機器を用いて分子プローブ開発を行い、複数分子イメージング用分子プローブへ転換することとした。昨今は、比較的長い物理的半減期を持つポジトロン放出金属核種 ^{64}Cu によって標識した生体高分子プローブと、動物用 PET 装置を用いた分子プローブ探索を進めている。標識には様々な金属核種標識に利用可能な DOTA をキレート剤とし、標識核種を ^{64}Cu 以外の γ 線放出核種に変えることで複数分子イメージング用分子プローブ化が可能となる。最近成功した特異的抗体を用いた分子プローブによる担がんマウスイメージングでは、上皮成長因子受容体 (EGFR) 高発現 A431 細胞株担がんマウスに抗 EGFR 抗体医薬品 cetuximab を ^{64}Cu で標識した ^{64}Cu -DOTA-cetuximab を投与した。投与後からの PET イメージング像との GREI イメージング像の比較を行い、PET と GREI 両方で同様の腫瘍部位のイメージングに成功した。欧米などでは、抗体医薬品は悪性腫瘍の分子標的治療などに用いられつつあるが、その臨床応用の判断や適用による患者管理は、サイトカインストームなどを考慮した詳細な検討を要し、厳重な管理とモニタリングが求められており、患者の病態を反映する抗原発現や恒常性変化を非侵襲的リアルタイムに評価できるシステムが求められている。複数分子同時腫瘍イメージングは、非侵襲的に、複数の抗原や病態を反映する生体分子について 1 度に評価可能であり、極めて有効な診断技術となる可能性が高い。さらに、移植再生医療においては、移植または再生過程におけるがん化、炎症、拒絶反応などさまざまなモニタリングが求められているが、移植された組織が生着するか否かを判定するため、炎症性サイトカインを複数同時にモニタリングすれば、その組織の状態をリアルタイムに可視化することができ、有効な診断指針を与える。この分野は、複数分子同時イメージングの有利性を証明する応用分野であり、炎症、がんなどのモニタリング分子プローブの開発を岡山大院医歯薬と理研のチームで現在精力的に進めている。

Research and developments of the multiple-molecular imaging GREI and new molecular imaging probes
ENOMOTO, S.

K207

阪大核物理研究センターにおける核医学用の RI 製造

(阪大院理¹、阪大院医²、阪大核物理センター³) ○高橋成人¹、栗山亜依¹、中井浩二¹、篠原厚¹、畑澤純²、金井泰和²、畑中吉治³、高久圭二³

【緒言】近年分子イメージング装置や手法の開発に伴いさまざまな RI 標識化合物が合成され、核医学の分野で利用されている。その中で positron emission tomography(PET)診断では ¹¹C や ¹⁸F などのごく少数の核種が利用されているに過ぎない。我々は、新たながん診断等に利用できる PET 核種の製造、並びにこれらの核種で標識された薬剤の合成を行い、さらにはマウスでの観測を行っている。

【実験】大阪大学核物理研究センター(RCNP)の AVF サイクロトロンには図 1 で示す照射装置が K-コースに設置されている。本研究で用いた RI はこの装置で製造し、気送管にて自動的におよそ 70m 離れた RI 棟の実験室まで搬送され、ターゲットから分離された。

これまでに ⁵²Cr(³He,p2n)⁵²Mn、⁵²Cr(³He,3n)⁵²Fe、⁶⁰Ni(α ,2n)⁶²Zn、⁶⁵Cu(p,n)⁶⁵Zn、¹²⁴Te(p,n)¹²⁴I 反応により ⁵²Mn(T_{1/2}=5.6 d)、⁵²Fe(T_{1/2}=8.3 h)、⁶²Zn(T_{1/2}=9.3 h)、¹²⁴I(T_{1/2}=4.2 d)の陽電子放出核種や ⁶⁵Zn(T_{1/2}=244.4 d)を製造した。このときターゲットには 1) 金属箔または酸化物、2) 金属または酸化物の微粉末と KCl 粉末を一定の割合で混合したペレットを使用した。1) は照射後、酸またはアルカリで溶解し、イオン交換分離や溶媒抽出により目的核種を分離した。2) は核反応によりターゲット物質より KCl 中へ反跳してきた生成 RI を水で溶かすことにより分離した。このときの KCl 中への反跳収率をターゲット物質の粒子径や KCl との混合比について調べた。¹²⁴I については単体でマウスに注射した後、PET 装置でそれぞれの元素がどこに集積していくか時間を追って観測した。さらに ⁶⁵Zn についてはポルフィリン錯体を合成した。

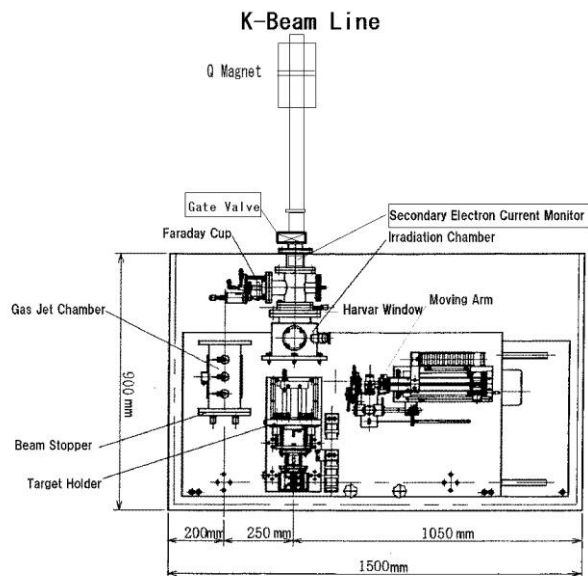
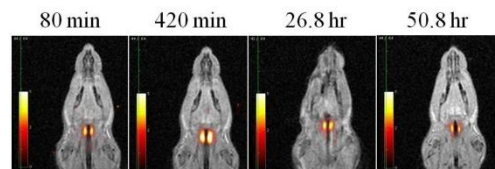


図 1. RCNP K コース設置の照射装置

【結果と考察】2)のペレットターゲットについては混合比による収率の違いが見られたもの、粒子径による違いは見られなかった。またその値も最大35%とターゲット物質中の recoil range より予想される収率と比べてかなり低い値であった。1)の方法で製造した ⁶²Zn と ¹²⁴I は化学分離後、イオンの形で生理食塩水に溶かし、マウスに注射した後 PET 装置にて体内での分布状況の時間変化が観測された。¹²⁴I についてその結果を図 2 に示す。マウスの甲状腺に集積していくのが観測された。さらにポルフィリン錯体を用いて PET 像をとる予定である。



半導体PET imaging (Rat-1:Non blocking)

図 2. I-124 を用いた PET 画像

The RI production for nuclear medicine at the Research Center for Nuclear Physics Osaka University
TAKAHASHI, N., KURIYAMA, A., NAKAI, K., SHINOHARA, A., HATAZAWA, J., KANAI, H., HATANAKA, K., TAKAHISA, K.

K208

理研における医学・薬学研究用 RI 製造

(理研・CMIS¹、理研・仁科加速器セ²、岡山大院・医歯薬³)

○金山洋介¹、羽場宏光²、榎本秀一^{1,3}

これまで理化学研究所では、仁科加速器研究センターのリングサイクロトロン、AVF サイクロトロンを用いて種々の RI の製造を行ってきた。1991 年にリングサイクロトロンを用いて多元素同時追跡法であるマルチトレーサー法を確立し、また 2002 年より、AVF サイクロトロンを用いて様々な RI の製造技術開発を行い、現在までに ⁶⁷Cu を始めとして ⁴⁸V、⁶⁵Zn、⁸⁹Zr、¹⁰⁹Cd など十数核種の製造法を確立した。これらの RI は医学、薬学、生物学、核化学、環境科学など多様な研究領域に活用され、その有用性を発揮してきた。また一方で、我々は新しい分子イメージング装置として、200 keV から 2 MeV のガンマ線エネルギー帯域で複数の RI を同時にイメージング可能な半導体コンプトンカメラ「GREI」の開発研究を行っている。GREI により、PET 用や SPECT 用核種に比べ高いガンマ線エネルギーを持つ核種をイメージング核種として利用することが可能になり、従来製造してきた RI の医学、薬学分野における新たな応用展開が期待される。

さらに、近年、抗体や生理活性ペプチド、核酸などがバイオ医薬として開発・実用化されており、PET など分子イメージング技術による診断法開発や薬物動態解析に用いるため、⁶⁴Cu、¹²⁴I など中半減期 RI の製造ニーズが高まっている。これら核種が必要な理由として、これらはポジトロン放出核種のため PET に利用できること、バイオ医薬の様な生体高分子の分子プローブ化においては、分子の立体構造を変化させない温和な条件下での標識化が必要であり、キレート分子による金属元素 RI の標識法が多いこと、また高分子は一般に血中滞留性が高く、集積・代謝など体内動態を検討するのに比較的長期間の追跡が必要とされることが挙げられる。理化学研究所分子イメージング科学研究センターでは、福井大学との共同研究により、小型サイクロトロンを用いた ⁶⁴Cu 製造体制を確立し、現在までに種々の抗体分子の標識プローブ化とイメージングに成功してきた。また現在は新たにイメージング実験に適用できる高放射能の ⁶⁵Zn や ⁸⁹Zr の製造法開発についても着手している。

本講演では、これらの理研における RI 製造と利用に関する概要を述べるとともに、今後目指すべき医学薬学用 RI の供給体制を確立する必要性について論じる。

RI production in RIKEN for medical and pharmacological studies.
KANAYAMA, Y., HABA, H., ENOMOTO, S.

K209

テクネチウム核医学検査の危機 —モリブデン原料製造の現状と将来的取組み—

(日本アイソトープ協会) ○中村吉秀

【はじめに】 我が国におけるインビボ核医学検査（以下単に、核医学検査）は、PET 検査を除いて年間約 180 万件が実施されているが、そのうち半数の約 90 万件は ^{99m}Tc 放射性医薬品による検査である。核医学検査は臓器の働き具合などの機能を検査することに特徴があり、CT 検査、MRI 検査、超音波検査など、疾患の形や大きさを調べる他の画像診断と組み合わせ、より正確な病気の診断に資するとともに、治療方針の決定や治療効果の判定にも役立つ重要な検査方法である。 ^{99m}Tc は、がんの骨転移の状況、脳の血流状態、心筋の血流状態のほか、肺や腎臓などの多岐にわたる疾患の診断に使われており、放射性医薬品の主力的核種となっている。 ^{99m}Tc 放射性医薬品の原料となる ^{99}Mo を製造する原子炉にトラブルが相次いで発生し、1 年以上にわたって医薬品供給に世界的な支障が生じている。

【現状】 これまで ^{99}Mo の原料製造は、海外の 5 基の原子炉で高濃縮 U をターゲットとする (n,f) 法で賄われてきた。5 基のうち、カナダ NRU 炉が昨年 5 月に突然稼働を停止し、さらに以前から予定はされていたものの、今年の 2 月にオランダ HFR 炉が改修のために停止した。通常時この 2 基を合わせると、全世界の需要量の 70% 程度を製造していたために、 ^{99}Mo の原料不足は深刻な問題となっている。いずれの原子炉も稼働後約 50 年という経年変化に伴う原子炉本体の腐食が原因で、長期間にわたる改修作業を要した。本要旨を執筆している 8 月初めの時点で、ようやく両原子炉ともに改修作業は完了し、再稼働の準備が進められている状況で、9 月には ^{99}Mo 製造が再開するものと予測している。また、この世界的緊急事態を重視した OECD/NEA は、上記 5 基原子炉の残りの 3 基による増産、稼働調整、あるいは他の原子炉でのターゲット照射などを推進し、今春からはポーランドやチェコの原子炉での製造も行われるようになっている。

【将来的取組み】 NRU 炉と HFR 炉が ^{99}Mo の製造を再開すれば、当分の間は安定供給を期待することができるが、これらを含める上記 5 基の原子炉の稼働年数から見ても将来にわたって安定供給を望むことは難しい。代替原子炉あるいは新規原子炉の建設や加速器による製造が各国で計画されているが、それらが実現するまでにはしばらく年月を要する。また、IAEA は核不拡散の観点から、ターゲットの高濃縮 U から低濃縮 U (20% 以下) への切替えを強く提唱し、さらには脱濃縮 U を挙げている。現在、世界で実施され、確立している製剤化の技術は、Fission 法による高比放射能の ^{99}Mo を原料とするものであり、(n, γ) 法や加速器製造による比放射能の低い (Fission 法の数千分の一) ^{99}Mo から溶出した ^{99m}Tc で標識化して、大量の放射性医薬品を製造する技術の実用化はまだ確立していない。わが国は ^{99}Mo 原料の 100% をカナダ、ヨーロッパ、南アフリカからの輸入に依存してきたが、将来的にはオーストラリア、インドネシア、あるいは新規原子炉の建設を計画している韓国などの近隣諸国からの輸入や一部国産化など、 ^{99m}Tc 放射性医薬品の安定供給を維持する方策を検討していかなければならない。

Global Medical Isotope Crisis threatens Nuclear Medicine Diagnoses (^{99m}Tc)
NAKAMURA, Y.

K210

放射化学が拓く加速器中性子核医学 RI 利用の道-JAEA テクネチウム生成研究-

(日本原子力研究開発機構) ○永井泰樹、初川雄一、原田秀郎、金政浩、瀬川麻里子、今野力、落合健太郎、高倉耕輔、岩本修、岩本信之、湊太志

【はじめに】 我が国で年間 100 万件以上の利用がある核医学診断用 RI、 ^{99m}Tc 、の親核種 ^{99}Mo の安定確保を如何に図るかが大きな問題となっている。 ^{99}Mo (^{99m}Tc)は寿命(半減期)が 66 時間(6 時間)と短く、ジェネレータの利用期間は 1 週間程度である。現在 ^{99}Mo は高濃縮ウランを原子炉で照射し、核分裂によって生成、化学分離して使っている。

一方、加速器を用い ^{99}Mo あるいは ^{99m}Tc を製造する開発研究は 1970 年代からあるが、現在までは実用化に至っていない。最近、我々は加速器からの高速中性子(14 MeV)を用い $^{100}\text{Mo}(n,2n)^{99}\text{Mo}$ 反応によって ^{99}Mo が多量に生成できる可能性をこの反応断面積と中性子強度を検討し、提案した。(下図参照)。

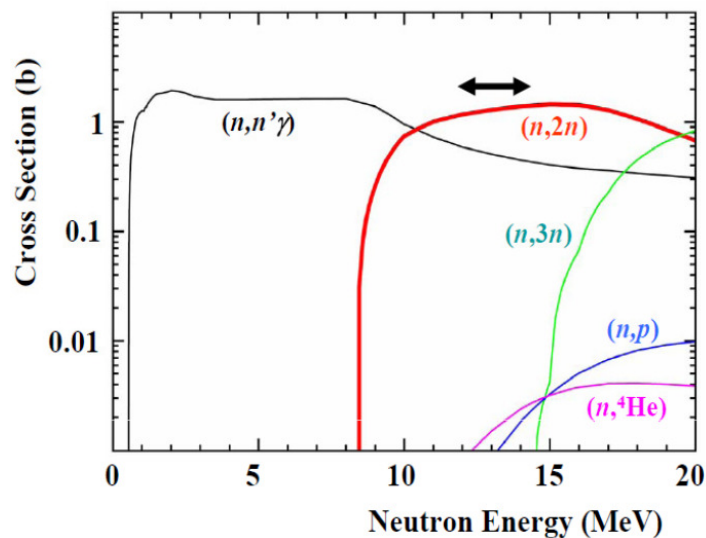


図 10 MeV 程度から (n,2n)反応の断面積が 1barn 以上と大きく、15MeV 程度以下では他の反応断面積の 500 倍程度ある。

また高速中性子は、荷電粒子放出を伴う核反応断面積が中重以下の原子核では大きく、そのため医学用重要なキャリアーフリーの多様な RI を高い比放射能で生成する能力を有する。本講演では、 ^{99}Mo を中心に加速器中性子による RI 生成法と放射化学との関わりについて述べる。

Radiochemistry and medical radioisotopes produced by accelerator neutrons
NAGAI, Y., HATSUKAWA, Y., HARADA, H., KIN, T., SEGAWA, M., KONNO, C., OCHIAI, K.,
TAKAKURA, K., IWAMOTO, O., IWAMOTO, N., AND MINATO, F.